Chem.
239
ip

Chem. 239 if

Naumann

In **Carl Winter's** Universitätsbuchhandlung in **Heidelberg** erscheint:

## Gmelin-Kraut's

# Handbuch der Chemie.

**Erster bis dritter Band.**

---

## Anorganische Chemie

in drei Bänden.

**Sechste umgearbeitete Auflage.**

Herausgegeben

von

**Dr. Karl Kraut,**

**Professor der Chemie an der polytechnischen Schule in Hannover.**

---

**Mit Abbildungen in Holzschnitt.**

---

Diese *sechste Auflage* von *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie* wird, dem bisher befolgten Plane des Werks entsprechend, eine *vollständige, gedrängte und systematische Darstellung des gesammten chemischen Wissens bis auf unsere Zeit* zu liefern suchen und sollen zu diesem Zwecke alle seit dem Erscheinen der vierten Auflage bekannt gewordenen Bereicherungen der Wissenschaft auf's Sorgfältigste benutzt und nachgetragen werden. Die Herren Verfasser werden sich indess mit einer derartigen Ergänzung nicht begnügen, sondern mit denjenigen Theilen des Werkes, welche in ihrer gegenwärtigen Gestalt den Anforderungen der Wissenschaft nicht mehr entsprechen, eine *vollständige Umarbeitung* vornehmen.

Das Werk erscheint in etwas vergrössertem Format mit neuen Lettern in sparsamer doch deutlicher Druckeinrichtung wie seither in drei Bänden, wovon der erste in zwei getrennten Abtheilungen.

Dasselbe wird in Lieferungen à 1/2 Thlr. ausgegeben.

Um einen raschen Fortgang des Erscheinens zu ermöglichen, hat eine Theilung der Arbeit stattgefunden und zwar wird bearbeitet:

*des ersten Bandes erste Abtheilung* (der allgemeine Theil) von Herrn Professor Dr. **Alexander Naumann** in Giessen,

*des ersten Bandes zweite Abtheilung* (die Metalloide) von Herrn Professor **H. Ritter,** bisher in Hannover, jetzt in Kanisawa in Japan, und vom Herausgeber,

*der zweite Band* (Metalle) vom Herausgeber,

*der dritte Band* (Metalle) von Herrn Dr. **S. M. Jörgensen,** Vorstand des chemischen Laboratoriums des Polytechnikums in Kopenhagen.

Ausgegeben sind bereits:

vom *ersten Band zweite Abtheilung* die **1/2 und 3/4 Lieferung,**
vom *dritten Band* die **1/2 und 3/4 Lieferung.**

481 Bg

In gleichem Verlag ist **jetzt vollständig** erschienen:

## L. Gmelin's
# Handbuch der organischen Chemie.

I.—III. IV. (in drei Abthlg.) und V. Band.

**Vierte Auflage.**

In Verbindung mit den Herren C. G. Lehmann, Rochleder, Carius, H. Ritter, Schwanert, Hallwachs,

bearbeitet und herausgegeben von

Dr. **K. List** in Hagen und Dr. **K. Kraut** in Hannover.

---

**Inhalt:**

I. Band: Organische Chemie im Allgemeinen. — Organische Verbindungen mit 2 und 4 Atomen Kohlenstoff.
II. Band: Organische Verbindungen mit 2, 4, 6, 8, 10 und 12 Atomen Kohlenstoff.
III. Band: Organische Verbindungen mit 14, 16 und 18 Atomen Kohlenstoff.
IV. Band: I. Abthlg. Organ. Verbindungen mit 20, 22 und 24 Atomen Kohlenstoff. II. Abthlg. Organ. Verbindungen mit 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44 und 46 Atomen Kohlenstoff. III. Abthlg. Organ. Verbindungen mit 48, 50, 52, 54, 56, 60, 64, 68, 78 und 80 Atomen Kohlenstoff. — Anhang: Protëinstoffe und verwandte Körper. — Vollständiges und ausführliches alphabetisches Register.
V. Band: Phyto- und Zoochemie.

**Preis complet: Thlr. 33. 4 Sgr.**

Zur Ergänzung der organischen Chemie, die Ergebnisse der chemischen Forschungen auf diesem Gebiet in den letzten zehn Jahren nach dem Gmelinschen System geordnet enthaltend, ist ferner erschienen:

## Supplementband
# zu L. Gmelin's Handbuch der Chemie.

Bearbeitet und herausgegeben von Dr. August Husemann und Dr. Karl Kraut. In zwei Abtheilungen.

I. Abtheilung: Organische Verbindungen mit 2 und 4 Atomen Kohlenstoff, bearbeitet von A. Husemann; Anhang zu den Verbindungen mit 4 Atomen Kohlenstoff und Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff, bearbeitet von K. Kraut.
II. Abtheilung: Organische Verbindungen mit 8, 10 und 12 Atomen Kohlenstoff, bearbeitet von K. Kraut.

**Preis: 7 Thlr.**

Ueber

# Molekül-Verbindungen

nach festen Verhältnissen.

ÜBER

# MOLEKÜLVERBINDUNGEN

## NACH FESTEN VERHÄLTNISSEN.

---

VON

**Dr. ALEXANDER NAUMANN,**

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT GIESSEN.

**HEIDELBERG.**

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

1872.

# Ueber

# Molekülverbindungen

## nach festen Verhältnissen.

Alle Rechte vorbehalten.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

Heidelberg.

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung.

1872.

# Inhaltsübersicht.


| | Seite |
|---|---|
| Vorbemerkung . . . . . | 1 |
| Molekulargewichte der Körper, Atomgewichte und Werthigkeit der Elemente | 2 |
| Unveränderlichkeit und Wechsel der Werthigkeit . . . . . | 14 |
| Wesen der Molekülverbindungen . . . . . | 17 |
| Anerkennung der Nothwendigkeit der Annahme von Molekülverbindungen | 21 |
| Unsicherheit der Unterscheidungsmerkmale zwischen Atom- und Molekülverbindungen. Molekülverbindungen in Gasform . . . . . | 25 |
| Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen in flüssiger Form . . . | 37 |
| Ausscheidung von Molekülverbindungen aus Lösungen . . . . . | 50 |
| Molekülverbindungen in fester Form . . . . . | 53 |
| Zusammenfassung der allgemeineren Ergebnisse . . . . . | 63 |

# Vorbemerkung.

Nachfolgender Beitrag zur Frage der Molekülverbindungen gibt nach einer kurzen Erörterung der Herleitung der chemischen Grundgrössen, der Molekulargewichte der Körper und der Atomgewichte der Elemente, eine nach wenigen einfachen Gesichtspunkten geordnete Zusammenstellung von grossentheils der Neuzeit angehörigen physikalisch-chemischen Beobachtungen, welche bei Folgerungen über die Zusammensetzung der an den untersuchten Vorgängen betheiligten Körper nicht umgangen werden dürfen. Derselbe weist in seinen Ausführungen darauf hin, dass die Annahme einer, auf in Gasform beständige Verbindungen sich stützenden, constanten Werthigkeit der Elementatome eine möglichst sichere Grundlage für die Auffassung chemischer Zusammensetzung und chemischer Vorgänge abgibt, wenn sie auch manche Entscheidungen eingehenderer Untersuchung vorbehalten muss, über welche anderweitige Anschauungen leichter hinwegkommen.

# Molekulargewichte der Körper, Atomgewichte und Werthigkeit der Elemente.

Man bezeichnet als Molekül die geringste Menge eines Körpers, welche im freien Zustande für sich bestehen und sonach auch bei chemischen Untersuchungen zur Wirkung kommen kann.

Nach dem Avogadro'schen Gesetz, welches sich mit Nothwendigkeit aus der mechanischen Gastheorie unter Zuhilfenahme bekannter Thatsachen ableitet[1]), enthalten gleiche Volume verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen. Die Dichte der Körper in Gasform bildet daher eine sichere Grundlage zur Feststellung des Molekulargewichts derselben, indem das Gewichtsverhältniss gleicher Volume unter gleichen Umständen zugleich auch das Verhältniss der Gewichte der einzelnen Moleküle darstellt. Demgemäss besteht kein Zweifel über die rela-

---

[1]) Unter der Voraussetzung, dass beim Mischen von Gasen von verschiedener mittlerer lebendiger Kraft der Molekularbewegung eine Uebertragung von letzterer von einem Gase auf das andere stattfinde, habe ich (Ann. Chem. Pharm. 1870, Suppl. VII, 346, am besten zusammen mit Ber. deutsch. chem. Ges. 1870, 865) das Avogadro'sche Gesetz abgeleitet. Das nothwendige Zutreffen der erwähnten Voraussetzung hat aber *Maxwell* (Phil. Mag. 1860 [4], XIX, 22) erwiesen, ohne über die allgemeinen Voraussetzungen der mechanischen Gastheorie hinauszugehen, indem er zeigte, dass in einer Mischung zweier Systeme von Molekülen nach hinlänglich vielen Stössen, in Wirklichkeit schon nach einer äusserst kurzen Zeit die Moleküle beider Art im Gemenge dieselben mittleren lebendigen Kräfte haben. Es ist sonach der Beweis für das Avogadro'sche Gesetz als vollständig erbracht zu betrachten.

tiven, auf Wasserstoff = 2 bezogenen, Molekulargewichte aller in Gasform darstellbaren Körper. Nach den einerseits für die Gasdichten, d. h. für die specifischen Gewichte in Gasform, und andererseits für die Molekulargewichte üblichen Einheiten findet man das Molekulargewicht M irgend eines Körpers von der Gasdichte d nach der Formel

$$M = 28{\cdot}943\ d.$$

Als Atom der Elemente oder chemischen Grundstoffe, d. h. derjenigen Körper, welche bisher einer weiteren Zerlegung in ungleichartige und somit einfachere Bestandtheile sich als nicht fähig erwiesen haben, bezeichnet man die kleinsten Mengen dieser unzerlegbaren Körper, welche in einem Molekül ihrer Verbindungen vorkommen.

Zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente ermittelt man demgemäss die geringsten Mengen derselben, welche in einem Molekül ihrer gasförmigen Verbindungen enthalten sind; wobei diese Verhältnisszahlen der Atomgewichte auf Wasserstoff = 1 bezogen werden, welcher Körper erfahrungsmässig das kleinste Atomgewicht besitzt. Man hat dann die Gewissheit, dass das betreffende Atomgewicht keinenfalls grösser als die so gefundene Zahl sein kann, während die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass durch weitere Untersuchungen noch Verbindungen aufgefunden werden könnten, welche im Molekül nur einen einfachen Bruchtheil der als Atomgewicht vorläufig festgestellten Menge ergeben.

Da nun das für die erwähnten Atomgewichtsbestimmungen unumgängliche, durch chemische Analysen und Synthesen festgestellte Gewichtsverhältniss, in welchem ein Element in seinen Verbindungen mit anderen Grundstoffen vereinigt ist, im Allgemeinen eine grössere Genauigkeit bietet, als die der Ableitung der Molekulargewichtszahlen nach obiger Formel zunächst allein zu Grunde liegenden Gasdichten, so pflegt man diese Molekulargewichtszahlen nach dem genauer ermittelten Zusammensetzungsverhältniss chemischer Verbindungen zu corrigiren.

Man kennt aber nicht von allen Elementen auch flüchtige Verbindungen und ist daher genöthigt gewesen, noch anderweitige Anhaltspunkte zur Feststellung der Atomgewichte der Elemente zu benutzen. Für solche Grundstoffe, deren Atomgewicht durch die Dampf-

dichte gasförmiger Verbindungen hinreichend sicher festgestellt werden konnte, hat es sich mit einigen Ausnahmen gezeigt, dass die Atomwärmen, die Wärmecapacitäten der durch die Atomgewichte gegebenen Mengen der Elemente, d. h. die Produkte aus den Atomgewichten in die den Grundstoffen zugehörigen specifischen Wärmen, gleich gross oder nahezu gleich gross, im Mittel = 6·4 sind. Man hat sich dieser Regelmässigkeit gemäss, welche man als die Regel von *Dulong* und *Petit* zu bezeichnen pflegt, für berechtigt gehalten, für diejenigen Elemente, von welchen Verbindungen in Gasform bis jetzt nicht erhalten werden konnten, auf Grundlage des durch chemische Untersuchungen ermittelten Verbindungsverhältnisses mit Elementen von bestimmtem Atomgewicht, die Atomgewichtszahl so zu wählen, dass deren Produkt in die specifische Wärme der Zahl 6·4 nahe kommt.

Indem man in angedeuteter Weise das Avogadro'sche Gesetz, die Regel von *Dulong* und *Petit* und das durch genaue chemische Untersuchungen ermittelte Zusammensetzungsverhältniss der Verbindungen der Elemente zu Grunde legte, ist man bezüglich der Molekulargewichte einer grösseren Zahl von Verbindungen, welche für die Atomgewichtsbestimmung der Elemente besonders wichtig sind, und bezüglich der Atomgewichte der Elemente zu den Ergebnissen gelangt, welche sich in nachfolgenden beiden Tabellen zusammengestellt finden.

# Gasdichten, Molekulargewichte und Atomgewichte.

| Untersuchte Verbindung. | Dichte, bezogen auf: Luft = 1 s. [1] | Wasserstoff = 2 28·943 s. | Molekül. | Atom. |
|---|---|---|---|---|
| Chlorwasserstoff | 1·264 | 36·59 | $HCl$ = 36·46 | — |
| Wasserstoff | 0·0692 | 2·003 | $H^2$ = 2 | H = 1 |
| Chlor | 2·44 | 70·62 | $Cl^2$ = 71 | Cl = 35·5 |
| Brom | 5·54 | 160·3 | $Br^2$ = 159·5 | Br = 80 |
| Jod | 8·716 | 252·3 | $J^2$ = 254 | J = 127 |
| Wasser | 0·623 | 18·03 | $H^2O$ = 18 | — |
| Sauerstoff | 1·1056 | 32·00 | $O^2$ = 32 | O = 16 |
| Schwefelwasserstoff | 1·177 | 34·06 | $H^2S$ = 34 | — |
| Schwefeldioxyd | 2·216 | 64·07 | $SO^2$ = 64 | — |
| Schwefelsäureanhydrid | 2·763 | 79·97 | $SO^3$ = 80 | — |
| Schwefel | 2·23 | 64·54 | $S^2$ = 64 | S = 32 |
| Selen | 5·68 | 164·7 | $Se^2$ = 158 | Se = 79 |
| Tellur | 9·08 | 262·8 | $Te^2$ = 256 | Te = 128 |
| Zinkäthyl | 4·259 | 123·2 | $Zn(C^2H^5)^2$ = 123 | — |
| Zink | — | — | — | Zn = 65 |
| Quecksilberchlorid | 9·8 | 283·6 | $HgCl^2$ = 271 | — |
| Quecksilberbromid | 12·16 | 351·9 | $HgBr^2$ = 360 | — |
| Quecksilberjodid | 15·9 | 460·2 | $HgJ^2$ = 454 | — |
| Quecksilberdimethyl | 8·29 | 240·0 | $Hg(CH^3)^2$ = 230 | — |
| Quecksilberdiäthyl | 9·97 | 288·5 | $Hg(C^2H^5)^2$ = 258 | — |
| Quecksilberchlorür | 8·21 | 237·5 | $HgCl$ [2] = 235·5 | — |
| Quecksilberbromür | 10·14 | 293·4 | $HgBr$ [2] = 280 | — |
| Quecksilber | 6·976 | 201·8 | $Hg$ = 200 | Hg = 200 |
| Cadmium | 3·94 | 114·0 | $Cd$ = 112 | — |
| Ammoniak | 0·589 | 17·04 | $NH^3$ = 17 | — |
| Methylamin | 1·08 | 31·25 | $NH^2(CH^3)$ = 31 | — |
| Stickoxydul | 1·527 | 44·14 | $N^2O$ = 44 | — |
| Stickoxyd | 1·038 | 30·03 | $NO$ = 30 | — |
| Cyanwasserstoff | 0·935 | 27·06 | $CNH$ = 27 | — |
| Stickstoff | 0·9713 | 28·10 | $N^2$ = 28 | N = 14 |
| Phosphorwasserstoff | 1·18 | 34·15 | $PH^3$ = 34 | — |

[1]) Die auf Luft bezogenen Dichten sind grossentheils entnommen einer Zusammenstellung von *Wurtz*, Dictionnaire de Chimie, 1868, 3e fascicule, 463.

[2]) Die Dampfdichten des Quecksilberchlorürs und des Quecksilberbromürs entsprechen zwar den Formeln HgCl und AgBr, allein diese Dichten erklären sich auch bei der Annahme, dass z. B. das Molekül $Hg^2Cl^2$ beim Erhitzen sich in Hg und $HgCl^2$ spalte, welche Erklärung nicht abgewiesen werden kann, da das Quecksilberchlorür nach einem Versuche von *Odling* (Jahresbericht für Chemie, 1864, 280) und nach einem noch überzeugenderen von *Erlenmeyer* (ebendaselbst) wenigstens ein theilweises Zerfallen in Quecksilber und Quecksilberchlorid zeigt, das man jedoch auch als eine Umsetzung auffassen kann, wenn man das Molekül des Quecksilberchlorürs nicht als $Hg^2Cl^2$, sondern als HgCl betrachtet, indem $2HgCl = Hg + HgCl^2$.

| Untersuchte Verbindung. | Dichte, bezogen auf: Luft = 1 s. | Wasserstoff = 2 28·943 s. | Molekül. | Atom. |
|---|---|---|---|---|
| Methylphosphin . . . | 1·68 | 48·7 | $PH^2(CH^3)$ = 48 | — |
| Phosphorchlorür . . . | 4·761 | 137·8 | $PCl^3$ = 137·5 | — |
| Phosphoroxychlorid . . | 5·3 | 153·4 | $POCl^3$ = 153·5 | — |
| Phosphor . . . . . | 4·42 | 127·9 | $P^4$ = 124 | P = 31 |
| Arsenwasserstoff . . . | 2·695 | 78·00 | $AsH^3$ = 78 | — |
| Arsenchlorür . . . . | 6·301 | 182·4 | $AsCl^3$ = 181·5 | — |
| Arsenjodür . . . . . | 16·1 | 465·9 | $AsJ^3$ = 456 | — |
| Triäthylarsen . . . . | 5·61 | 162·4 | $As(C^2H^5)^3$ = 162 | — |
| Arsenigsäure - Methyl-äther [1]) . . . . . | 6·006 | 173·8 | $As(OCH^3)^3$ = 168 | — |
| Kakodyl, Arsenbimethyl | 7·1 | 205·5 | $As^2(CH^3)^4$ = 210 | — |
| Arsen . . . . . | 10·6 | 306·8 | $As^4$ = 300 | As = 75 |
| Antimonchlorür . . . | 7·8 | 225·7 | $SbCl^3$ = 228·5 | — |
| Triäthylstibin . . . . | 7·23 | 209·2 | $Sb(C^2H^5)^3$ = 209 | — |
| Antimon . . . . . | — | — | — | Sb = 122 |
| Wismuthchlorid . . . | 11·38 | 329·4 | $BiCl^3$ = 316·5 | — |
| Wismuth . . . . . | — | — | — | Bi = 210 |
| Borchlorid . . . . . | 3·942 | 114·1 | $BoCl^3$ = 117·5 | — |
| Borbromid . . . . . | 8·78 | 254·1 | $BoBr^3$ = 251 | — |
| Borfluorid . . . . . | 2·3694 | 68·58 | $BoFl^3$ = 68 | — |
| Bortrimethyl . . . . | 1·9314 | 55·90 | $Bo(CH^3)^3$ = 56 | — |
| Bortriäthyl . . . . . | 3·4006 | 98·42 | $Bo(C^2H^5)^3$ = 98 | — |
| Trimethylborat . . . | 3·59 | 103·9 | $Bo(OCH^3)^3$ = 104 | — |
| Triäthylborat . . . . | 5·14 | 148·8 | $Bo(OC^2H^5)^3$ = 146 | — |
| Bor . . . . . | — | — | — | Bo = 11 |
| Vanadyltrichlorid . . | 6·14 | 177·7 | $VOCl^3$ = 173·8 | — |
| Vanadium . . . . . | — | — | — | V = 51·3 |
| Kohlenoxyd . . . . . | 0·967 | 27·99 | CO = 28 | — |
| Kohlensäureanhydrid . | 1·529 | 44·24 | $CO^2$ = 44 | — |
| Sumpfgas . . . . . | 0·559 | 16·17 | $CH^4$ = 16 | — |
| Kohlenoxychlorid . . . | 3·399 | 98·37 | $COCl^2$ = 99 | — |
| Kohlenstoffchlorid . . | 5·415 | 156·7 | $CCl^4$ = 154 | — |
| Kohlenstoffsulfid . . . | 2·645 | 76·54 | $CS^2$ = 76 | — |
| Kohlenstoff . . . . . | — | — | — | C = 12 |
| Siliciumchlorid . . . . | 5·939 | 171·9 | $SiCl^4$ = 170 | — |
| Siliciumsesquichlorid [2]) . | 9·7 | 281·0 | $Si^2Cl^6$ = 268·7 | — |
| Siliciumfluorid . . . . | 3·600 | 104·2 | $SiFl^4$ = 104 | — |
| Siliciumäthyl . . . . | 5·13 | 148·5 | $Si(C^2H^5)^4$ = 144 | — |
| Disiliciumhexäthyl [3]) . . | 8·5 | 246·0 | $Si^2(C^2H^5)^6$ = 230 | — |
| Teträthylsilikat . . . | 7·325 | 212·1 | $Si(OC^2H^5)^4$ = 208 | — |
| Silicium . . . . . | — | — | — | Si = 28 |
| Zinnchlorid . . . . . | 9·199 | 266·2 | $SnCl^4$ = 260 | — |

[1]) *J. M. Crafts*, Zeitschr. Chem. 1871, 324 aus Bull. soc. chim. XIV, 99.
[2]) *Troost* und *Hautefeuille*, Compt. rend. 1871, LXXIII, 563; im Auszug Zeitschr. Chem. 1871, 332.
[3]) *Friedel* und *Ladenburg*, Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 190.

| Untersuchte Verbindung. | Dichte, bezogen auf: Luft = 1 s. | Wasserstoff = 2 28·943 s. | Molekül. | Atom. |
|---|---|---|---|---|
| Stannteträthyl . . . . | 8·021 | 232·1 | $Sn(C^2H^5)^4 = 234$ | — |
| Stanndiäthyldimethyl . | 6·838 | 197·9 | $Sn(C^2H^5)^2(CH^3)^2 = 206$ | — |
| Stanntriäthylchlorid . . | 8·430 | 244·0 | $Sn(C^2H^5)^3Cl = 240·5$ | — |
| Stanntriäthylbromid . . | 9·924 | 287·2 | $Sn(C^2H^5)^3Br = 285$ | — |
| Stanntrimethyljodid . . | 10·32 | 298·6 | $Sn(CH^3)^3J = 290$ | — |
| Stanndiäthyldichlorid . | 8·710 | 252·8 | $Sn(C^2H^5)^2Cl^2 = 247$ | — |
| Stanndiäthyldibromid . | 11·64 | 336·9 | $Sn(C^2H^5)^2Br^2 = 336$ | — |
| Zinn . . . . . | — | — | — | Sn = 118 |
| Zirkoniumchlorid . . . | 8·15 | 235·9 | $ZrCl^4 = 231$ | — |
| Zirkonium . . . . . | — | — | — | Zr = 90 |
| Titanchlorid . . . . | 6·836 | 197·8 | $TiCl^4 = 192$ | — |
| Titan . . . . . | — | — | — | Ti = 50 |
| Osmiumsäure . . . . | 8·89 | 257·2 | $OsO^4 = 263$ | — |
| Osmium . . . . . | — | — | — | Os = 199 |
| Chromoxychlorid . . . | 5·5 | 159·2 | $Cr^2O^2Cl^2 = 156·5$ | — |
| Aluminiumchlorid . . . | 9·34 | 270·3 | $Al^2Cl^6 = 268$ | — |
| Aluminiumbromid . . | 18·62 | 538·9 | $Al^2Br^6 = 535$ | — |
| Aluminiumjodid . . . | 27·0 | 781·4 | $Al^2J^6 = 817$ | — |
| Eisenchlorid . . . . | 11·39 | 329·6 | $Fe^2Cl^6 = 325$ | — |

## Atomgewichtszahlen der Elemente.

| Namen der Elemente. | Atomgewicht, aus gasförmigen Verbindungen. | aus der spec. Wärme starrer Körper. | Zeichen. | Abgerundetes Atomgewicht. |
|---|---|---|---|---|
| Aluminium . | — | 27·4 | Al | 27·4 |
| Antimon . . | 122 | 122 | Sb | 122 |
| Arsen . . . | 75 | 75 | As | 75 |
| Baryum . . | — | 137·1 | Ba | 137 |
| Beryllium . . | — | — | Be | 9·3? |
| Blei . . . . | — | 206·9 | Pb | 207 |
| Bor . . . . | 11 | — | B | 11 |
| Brom . . . | 79·95 | 79·95 | Br | 80 |
| Cadmium . . | 112? | 112 | Cd | 112 |
| Cäsium . . . | — | — | Cs | 133 |
| Calcium . . | — | 40·0 | Ca | 40 |
| Cer . . . . | — | — | Ce | 92? 140? |
| Chlor . . . | 35·457 | 35·457 | Cl | 35·5 |
| Chrom . . . | — | 52·4 | Cr | 52·4 |
| Didym . . . | — | — | Di | 96? 138? |
| Eisen- . . . | — | 56 | Fe | 56 |

| Namen der Elemente. | Atomgewicht, aus gasförmigen Verbindungen. | Atomgewicht, aus der spec. Wärme starrer Körper. | Zeichen. | Abgerundetes Atomgewicht. |
|---|---|---|---|---|
| Erbium | — | — | Er | 178? |
| Fluor | 19 | — | Fl | 19 |
| Gold | — | 196·7 | Au | 197 |
| Indium | — | 113·4 | In | 113·4 |
| Iridium | — | 198 | Ir | 198 |
| Jod | 126·840 | 126·840 | J | 127 |
| Kalium | — | 39·137 | K | 39·1 |
| Kobalt | — | 58·8 | Co | 59 |
| Kohlenstoff | 12·00 | — | C | 12 |
| Kupfer | — | 63·5 | Cu | 63·5 |
| Lanthan | — | — | La | 90? 180? |
| Lithium | — | 7·022 | Li | 7 |
| Magnesium | — | 24 | Mg | 24 |
| Mangan | — | 55.14 | Mn | 55 |
| Molybdän | — | 96 | Mo | 96 |
| Natrium | — | 23·043 | Na | 23 |
| Nickel | — | 58·8 | Ni | 59 |
| Niob | — | — | Nb | 94 |
| Osmium | — | 199·2 | Os | 199 |
| Palladium | — | 106 | Pd | 106 |
| Phosphor | 31·0 | 31·0 | P | 31 |
| Platin | — | 197·4 | Pt | 197 |
| Quecksilber | 200·1 | 200·1 | Hg | 200 |
| Rhodium | — | 104·3 | Rh | 104 |
| Rubidium | — | 85·4 | Rb | 85·4 |
| Ruthenium | — | 104 | Ru | 104 |
| Sauerstoff | 16·00 | — | O | 16 |
| Schwefel | 32·074 | — | S | 32 |
| Selen | — | 79·4 | Se | 79 |
| Silber | — | 107·930 | Ag | 108 |
| Silicium | 28·1 | — | Si | 28 |
| Stickstoff | 14·044 | 14·044 | N | 14 |
| Strontium | — | 87·56 | Sr | 87·6 |
| Tantal | — | — | Ta | 182 |
| Tellur | — | 128·5 | Te | 128 |
| Thallium | — | 204 | Tl | 204 |
| Thorium | — | — | Th | 231? |
| Titan | — | 50 | Ti | 50 |
| Uran | — | 180 | Ur | 180 |
| Vanadium | 51·3 | — | V | 51·3 |
| Wasserstoff | 1·0025 | — | H | 1 |
| Wismuth | — | 210 | Bi | 210 |
| Wolfram | — | 184 | Wo | 184 |
| Yttrium | — | — | Y | 88? |
| Zink | 65·2 | 65·2 | Zn | 65 |
| Zinn | 118·1 | 118·1 | Sn | 118 |
| Zirkonium | — | 89·6 | Zr | 90 |

Zufolge der Thatsache, dass unter den Elementen, für welche zahlreiche gasförmige Verbindungen auf ein ganz bestimmtes Atomgewicht hinweisen, sich keines befindet, dessen Atomwärme grösser wäre als ungefähr 6·4, hat man die Atomgewichte des Eisens, Aluminiums und Chroms so gewählt, dass deren Atomwärmen der Zahl 6·4 nahe kommen, wiewohl dann die geringsten Mengen dieser Elemente, welche in einem Molekül der wenigen bekannten gasförmigen Verbindungen enthalten sind, durch $Fe^2$, $Al^2$ und $Cr^2$ ausgedrückt werden müssen (vergl. die letzten Verbindungen der Tabelle auf S. 7). Man vergleicht dabei die bekannten flüchtigen Verbindungen von $Fe^2$, $Al^2$ und $Cr^2$ mit den entsprechenden flüchtigen Verbindungen Aethan oder Dimethyl $C^2H^6$, Anderthalb-Chlorkohlenstoff $C^2Cl^6$, Siliciumsesquichlorid $Si^2Cl^6$, [1]) Disiliciumhexäthyl $Si^2(C^2H^5)^6$. [2])

Für die nachfolgenden Betrachtungen ist jedenfalls immer die Kenntniss der atomistischen Molekularformel der in Rücksicht gezogenen Körper erforderlich, welche deren Molekül bezeichnet unter Angabe der es zusammensetzenden Anzahl von Atomen der einzelnen elementaren Bestandtheile. Zur Aufstellung derselben ist neben der durch chemische Untersuchungen stets ermittelbaren Kenntniss des Mengenverhältnisses der Grundbestandtheile die Kenntniss des Molekulargewichts unumgänglich nöthig.

Da wo Verbindungen in Gasform unbekannt sind und daher ihr Molekulargewicht nicht unmittelbar bestimmt werden kann nach der Formel $M = 28{\cdot}94\ d$, benutzt man zur Feststellung des Molekulargewichts in naher Beziehung stehende Körper, wie etwa flüchtige Abkömmlinge der fraglichen Verbindung. So zersetzt sich z. B. die Oxalsäure beim Erhitzen und ist desshalb ihre Dampfdichte nicht bekannt. Dagegen kennt man in Gasform den Methyläther und den Aethyläther der Oxalsäure, deren Dampfdichten die Formeln $C^2(CH^3)^2O^4$ und $C^2(C^2H^5)^2O^4$ verlangen. Demgemäss gibt man der Oxalsäure die atomistische Molekularformel $C^2H^2O^4$ und nicht $CHO^2$, welcher letzteren Aether von der Formel $C(CH^3)O^2$ und $C(C^2H^5)O^2$ entsprechen müssten. Zur Bestätigung dieser Formel $C^2H^2O^4$ für die Oxalsäure dient ferner das Bestehen eines sauren Aethyläthers, des Aethylhydroxalats $C^2H(C^2H^5)O^4$, dessen Zusammensetzung wegen der Un-

---

[1]) *Troost* und *Hautefeuille*, Compt. rend. 1871, LXXIII, 563; im Auszug Zeitschr. Chem. 1871, 332.

[2]) *Friedel* und *Ladenburg*, Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 190.

theilbarkeit des Aethyls nicht durch die halbe Formel ausdrückbar ist.

Sind von einem nicht flüchtigen Körper auch keine in naher Beziehung stehenden gas- oder dampfförmigen Körper bekannt, so muss man sich damit begnügen, vorläufig als Molekulargewicht desselben diejenige Menge anzunehmen, welche als geringste bei chemischen Umsetzungen mit Körpern von bekanntem Molekulargewicht auftritt, in gleichzeitiger Uebereinstimmung mit den bekannten Atomgewichten der Grundstoffe. So deutet auf die atomistische Molekularformel des Kalihydrats KHO z. B. folgende Umsetzung: $KHO + HCl = H^2O + HCl$. Eine geringere Menge ist wegen der Untheilbarkeit der darin enthaltenen elementaren Atome überhaupt nicht denkbar. Derartige Betrachtungen gewähren jedoch nicht die Gewissheit, dass nicht etwa ein Vielfaches der aus ihnen sich ableitenden Mengen als Molekulargewicht angesehen werden müsste; sie geben nur die Minimalgrenze für das Molekulargewicht. Substituirt man z. B. für die Umsetzungen des Kalihydrats eine gleichwerthige Menge Kalkhydrat, so wäre diese ausgedrückt durch die Formel caHO, worin ca = 20 Gewichtstheilen Calcium. Diese Formel würde alle Umsetzungen des Kalkhydrats den rein chemischen Bedürfnissen genügend und zudem den Umsetzungen des Kalihydrats entsprechend ausdrücken. Dennoch muss man als Molekulargewicht des Kalkhydrats mindestens die doppelte Menge und unter allen Umständen ein Vielfaches nach geraden Zahlen nehmen, weil die specifische Wärme des Calciums[1]) und calciumhaltiger starrer Verbindungen dazu nöthigt, das Atom des Calciums Ca = 40 Gewichtstheilen Calcium zu setzen. Die Molekularformel des Kalkhydrats ist also mindestens = CaHO zu wählen, indem in einem Molekül einer Verbindung keine geringere als die durch das Atomgewicht bezeichnete Menge eines Elements angenommen werden darf.

Man bezeichnet als chemische Verwandtschaft die unbekannte Ursache des Zusammenhalts der Elemente in chemischen Verbindungen. Die Stärke der chemischen Verwandtschaft be-

---

[1]) *Bunsen*, Pogg. Ann. 1870, CXLI, 26.

zeichnet die Grösse des Widerstands, welchen die Bestandtheile einer Verbindung ihrer Trennung entgegensetzen. Zur Beurtheilung derselben dienen die Wärmeerscheinungen bei Trennung und Bildung der Verbindungen als Anhaltspunkte. Der Umfang der chemischen Verwandtschaft eines elementaren Atoms wird bezeichnet durch die Angabe, wie viel Atome eines bestimmten der Vergleichung zu Grunde gelegten Elements dasselbe zu binden oder in entsprechenden Verbindungen zu vertreten vermag. Indem man diejenigen Elemente als einwerthige auffasst, von welchen ein Atom in seinen in Gasform beständigen Verbindungen niemals mehr als ein anderes Atom bindet oder vertritt, versteht man unter Werthigkeit oder Valenz der Elemente das Vermögen je eines Atoms derselben, eine gewisse Anzahl einwerthiger Atome zu binden oder in Verbindungen zu vertreten.

Die Beständigkeit in Gasform der Verbindungen Chlorwasserstoff HCl, Bromwasserstoff HBr, Jodwasserstoff HJ, Wasserstoff $H^2$, Chlor $Cl^2$, Brom $Br^2$, Jod $J^2$, hat dahin geführt, den Wasserstoff, das Chlor, das Brom, das Jod als einwerthige Elemente zu betrachten.

Die Beständigkeit in Gasform der Verbindungen Wasser $H^2O$, Unterchlorigsäureanhydrid $Cl^2O$; Schwefelwasserstoff $H^2S$; Quecksilberchlorid $Cl^2Hg$, Quecksilberbromid $Br^2Hg$, Quecksilberjodid $J^2Hg$, hat dahin geführt, den Sauerstoff, den Schwefel, das Quecksilber als zweiwerthige Elemente zu betrachten.

Die in Gasform beständigen Verbindungen Ammoniak $H^3N$; Phosphorwasserstoff $H^3P$, Phosphorchlorür $Cl^3P$; Arsenwasserstoff $H^3As$, Arsenchlorür $Cl^3As$, Arsenjodür $J^3As$; Antimonchlorür $Cl^3Sb$; Wismuthchlorür $Cl^3Bi$; Borchlorid $Cl^3Bo$, Borbromid $Br^3Bo$, lassen den Stickstoff, den Phosphor, das Arsen, das Antimon, das Wismuth, das Bor als dreiwerthige Elemente erscheinen.

Die in Gasform beständigen Verbindungen Sumpfgas $H^4C$, Methylchlorid $ClH^3C$, Chloroform $Cl^3HC$, Kohlenstofftetrachlorid $Cl^4C$; Siliciumtetrachlorid $Cl^4Si$; Zinnchlorid $Cl^4Sn$; Zirkoniumchlorid $Cl^4Zr$; Titanchlorid $Cl^4Ti$ lassen den Kohlenstoff, das Silicium, das Zinn, das Zirkonium, das Titan als vierwerthige Elemente auffassen.

Indem man weiterhin die gegenseitige Vertretung der chemischen Grundstoffe in entsprechenden Verbindungen in Rücksicht zog, hat man die in nachstehender Tabelle angegebenen Werthigkeiten für die einzelnen, mit abgerundetem Atomgewicht aufgeführten Elemente aufgestellt, von welch letzteren diejenigen durch gesperrten Druck ausgezeichnet sind, deren Werthigkeit aus in Gasform beständigen Verbindungen abgeleitet wurde.

Einwerthige Elemente.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasserstoff | H | 1 | Kalium | K | 39·1 |
| Chlor | Cl | 35·5 | Natrium | Na | 23 |
| Brom | Br | 80 | Lithium | Li | 7 |
| Jod | J | 127 | Cäsium | Cs | 133 |
| Fluor | Fl | 19 | Rubidium | Rb | 85·4 |
| Silber | Ag | 108 | | | |

Zweiwerthige Elemente.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Sauerstoff | O | 16 | Magnesium | Mg | 24 |
| Schwefel | S | 32 | Calcium | Ca | 40 |
| Selen | Se | 79 | Strontium | Sr | 87·6 |
| Tellur | Te | 128 | Baryum | Ba | 137 |
| Quecksilber | Hg | 200 | Cerium | Ce | 92 |
| Kupfer | Cu | 63·5 | Lanthan | La | 90 |
| Cadmium | Cd | 112 | Didym | Di | 96 |
| Zink | Zn | 65 | | | |

Dreiwerthige Elemente.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Stickstoff | N | 14 | Vanadium | V | 51·3 |
| Phosphor | P | 31 | Bor | B | 11 |
| Arsen | As | 75 | Gold | Au | 197 |
| Antimon | Sb | 122 | Thallium | Tl | 204 |
| Wismuth | Bi | 210 | | | |

Vierwerthige Elemente.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | C | 12 | Mangan | Mn | 55 |
| Silicium | Si | 28 | Chrom | Cr | 52·4 |
| Zirkonium | Zr | 90 | Nickel | Ni | 59 |
| Titan | Ti | 50 | Kobalt | Co | 59 |
| Zinn | Sn | 118 | Aluminium | Al | 27·4 |
| Blei | Pb | 207 | Beryllium | Be | 9·3 |
| Eisen | Fe | 56 | Palladium | Pd | 106 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ruthenium | Ru | 104 | Osmium | Os | 199 |
| Rhodium | Rh | 104 | Uran | U | 180 |
| Platin | Pt | 197 | Indium | In | 113·4 |
| Iridium | Ir | 198 | | | |

Fünfwerthige Elemente.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Niobium | Nb | 94 | Tantal | Ta | 182 |

Sechswerthige Elemente.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Molybdän | Mo | 96 | Wolfram | Wo | 184 |

# Unveränderlichkeit und Wechsel der Werthigkeit.

Nach der oben gegebenen Begriffsbestimmung ist die Werthigkeit oder Valenz irgend eines Elements eine unter allen Umständen beständige Grösse, indem das Sättigungsvermögen der elementaren Atome ebenso eine unveränderliche Eigenschaft ausdrückt, wie das relative Gewicht derselben unveränderlich ist und wie bis jetzt nirgends die Nöthigung vorliegt, von der Auffassung abzugehen, wonach die Elementatome die einzig unwandelbaren Grössen der Chemie sind. Versteht man nämlich unter der Werthigkeit eines Elements das Vermögen eines Atoms desselben, eine gewisse Anzahl einwerthiger Atome zu binden oder in Verbindungen zu vertreten, so wird an diesem Vermögen, d. h. an der Werthigkeit, Nichts geändert, wenn die Bedingungen nicht gegeben sein sollten, unter welchen ein Atom im Stande ist, seine sämmtlichen Bindungseinheiten zu sättigen. Wenn z. B. in dem Sumpfgas $CH^4$ oder in dem Kohlendioxyd $CO^2$ die vier Bindungseinheiten des Kohlenstoffs durch die vier Bindungseinheiten von vier Wasserstoffatomen oder von zwei zweiwerthigen Sauerstoffatomen alle in Anspruch genommen sind, so wird diesem Vermögen des Kohlenstoffatoms, vier Bindungseinheiten anderer Elemente zu neutralisiren, durchaus nicht widersprochen durch das Bestehen des Kohlenoxyds CO, in welchem den vier Bindungseinheiten des Kohlenstoffs nur zwei Bindungseinheiten des Sauerstoffs gegenüberstehen. Beim Zusammenkommen mit Chlor oder Sauerstoff unter ge-

eigneten Verhältnissen nimmt ein Molekül Kohlenoxyd noch 2 Atome Chlor unter Bildung von Kohlenoxychlorid $Cl^2CO$, oder 1 Atom Sauerssoff unter Bildung von Kohlendioxyd OCO auf, und sättigen sich somit die vier Bindungseinheiten des Kohlenstoffatoms vollständig. Von dieser Auffassung aus bezeichnet man das Kohlenoxyd als eine ungesättigte Verbindung, in welcher das Vermögen des Kohlenstoffatoms vier Bindungseinheiten zu neutralisiren noch nicht erschöpft ist, sondern noch zwei Bindungseinheiten des Kohlenstoffs verfügbar oder frei bleiben. Die Werthigkeit des Kohlenstoffs ist demnach eine sich stets gleichbleibende, eine constante; sie kann zwar unter Umständen nur theilweise in Anspruch genommen, aber nicht verringert oder vernichtet werden. Ebenso besitzt das Quecksilber, dessen Atom Hg zugleich das Molekül darstellt, im freien Zustand zwei ungesättigte Bindungseinheiten, ihm kommt das Vermögen zu, zwei Verwandtschaftseinheiten anderer Elemente zu binden und etwa in Quecksilberchlorid $HgCl^2$ überzugehen, seine Werthigkeit ist auch, wenn diese Neutralisation noch nicht stattgefunden hat, = 2 und nicht = 0, sie ist eine constante Grösse.

Eine der dargelegten Ansicht zunächst nicht in der Sache widersprechende, sondern nur in der Ausdrucksweise zu ihr im Gegensatz stehende vielfach verbreitete Anschauung gründet sich auf eine verschiedene Definition von Werthigkeit. Fasst man nämlich die Valenz eines Elements nicht auf als das Bindungs- oder Sättigungsvermögen, sondern als den jeweiligen Substitutionswerth oder Wirkungswerth, als die Aequivalentigkeit desselben in seinen verschiedenen Verbindungen[1]), so kann dieselbe dann eine wechselnde Grösse für ein und dasselbe Element sein. Dieser Begriffsbestimmung zufolge erscheint der Kohlenstoff im Sumpfgas $CH^4$ und in dem Kohlendioxyd $CO^2$ als vierwerthig, im Kohlenoxyd CO als nur zweiwerthig, da er hier ebenso fungirt wie 2 Atome Wasserstoff im Wasser $H^2O$, dieselben gewissermassen vertritt. Dieser zweiwerthige Kohlenstoff der gesättigten Verbindung Kohlenoxyd CO wandelt sich bei Aufnahme von $Cl^2$ oder

---

[1]) Vergl. z. B. *A. Geuther* und *A. Michaelis*, Jenaische Zeitschr. med. nat. 1871, VI, 242.

O unter Uebergang in Kohlenoxychlorid $Cl^2CO$ oder Kohlendioxyd OCO um in vierwerthigen Kohlenstoff, seine Valenz wechselt von 2 zu 4. Nach dieser Anschauung wird also die Werthigkeit nicht als absolutes Bindungsvermögen aufgefasst, sondern als der Ausdruck der jeweiligen Verbindungsverhältnisse, welche unter verschiedenen Umständen verschieden sein können.

Es liegt nahe, dass von diesem Standpunkt der wechselnden Valenz aus die Vorstellungen über die Anordnung der elementaren Atome in complicirter zusammengesetzten Verbindungen mehr der Willkür überlassen bleiben, da für die Atome der zusammensetzenden Elemente häufig die Wahl zwischen mehreren Werthigkeiten freisteht. Dieser Spielraum für beliebige Annahmen wird noch dadurch erweitert, dass die einer wechselnden Valenz huldigenden Chemiker für die Bestimmung der verschiedenen Beträge der Werthigkeit sich zudem vielfach auf Verbindungen stützen, welche in Gasform entweder überhaupt nicht bestehen oder nur innerhalb enger Temperaturgrenzen in beschränktem Maasse beständig sind; während man dagegen die Bestimmung der constanten Werthigkeit oder des absoluten Bindungsvermögens in letzter Linie auf beständige gasförmige Verbindungen zu gründen versucht.

# Wesen der Molekülverbindungen.

Es findet also nebenbei zwischen den Anhängern der constanten Werthigkeit und solchen einer wechselnden Valenz noch eine Meinungsverschiedenheit statt bezüglich der Feststellung der Grenze zwischen den zwei Hauptgruppen chemischer Verbindungen, welche die Chemie zu unterscheiden nicht umhin kann, zwischen den Atomverbindungen und den Molekülverbindungen. Die Atomverbindungen sind solche chemische Verbindungen, in welchen die elementaren Atome durch gegenseitige Sättigung der ihnen zukommenden chemischen Verwandtschaftseinheiten oder Bindungseinheiten zusammengehalten werden. In den Molekülverbindungen sind Moleküle nähere Bestandtheile, welche zusammengehalten werden, nicht in Folge wechselseitiger Bindung von in letzter Linie den in ihnen enthaltenen Elementatomen entstammenden Bindungseinheiten, sondern durch wechselseitige Gesammtanziehungen, welche die einzelnen, gleichartigen oder ungleichartigen, Moleküle als solche aufeinander ausüben und welche Gesammtanziehung eines Moleküls aufzufassen ist als die Resultirende der von den einzelnen es zusammensetzenden Atomen ausgeübten Anziehungen.

In den Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen ist eine gewisse Zahl gleichartiger oder ungleichartiger Moleküle zu einem zusammengesetzteren, sich als Ganzes bewegenden, Molekül vereinigt. So ist das Baryumchloridhydrat $BaCl^2,2H^2O$ eine Molekülverbindung, nämlich von einem Molekül Baryumchlorid $BaCl^2$, welches keine freien Bindungseinheiten der es zusammensetzenden Atome

mehr bietet, und von zwei Molekülen Wasser $H^2O$, für deren jedes dasselbe der Fall ist.

Molekülverbindungen nach veränderlichen Verhältnissen entstehen, indem sich gleichartige oder ungleichartige Moleküle in Folge ihres Bewegungszustandes und unter Mitwirkung der zwischen ihnen bestehenden Anziehungen gleichmässig in gewissen von den gegebenen Umständen abhängigen mittleren Entfernungen vertheilen. Alle Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen sind Molekülverbindungen. Es gehören hierher die Lösungen, Mischungen, Absorptionen. Eine Lösung von Salz in Wasser, eine Mischung von Alkohol und Wasser, eine Absorption von Kohlensäure in Wasser sind Molekülverbindungen nach veränderlichen Verhältnissen. Wie eine Mischung von Alkohol und Wasser ist folgerichtig auch eine Mischung von Wasser und Wasser, überhaupt jeder Einzelkörper, insofern er immer als ein Aggregat von Molekülen erscheint, als Molekülverbindung zu betrachten. Es erstreckt sich dies auch auf die gasförmigen Körper, da bei allen unvollkommenen Gasen die mittlere Entfernung der Moleküle, welche unter alleinigem Einflusse des Bewegungszustandes der Moleküle bei gegebenen äusseren Umständen sich herstellen würde, durch die Molekularanziehung verringert wird. Der vollkommene Gaszustand stellt dann den Grenzzustand dar, für welchen die Wirkung der Molekularanziehung verschwindend klein geworden ist.

Bei der Betrachtung der Zusammensetzung von Verbindungen nach festen Verhältnissen, also aller Atomverbindungen und der hier zu behandelnden Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, kann man sich stets auf ein einziges Molekül der betreffenden Verbindung beschränken. Bei Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen kann von einer die Verbindung bezeichnenden kleinsten Menge nicht die Rede sein. Man kann von einem Molekül einer Verbindung nach festen Verhältnissen, von einem Molekül Salzsäure, $HCl$, von einem Molekül Chlorbaryumhydrat, $BaCl^2,2H^2O$, sprechen, aber nicht von einem Molekül einer Mischung von Alkohol und Wasser und dergleichen.

Die Molekülverbindungen nach veränderlichen Verhältnissen lassen eine allmälige Abänderung des Zusammensetzungsverhältnisses zu, ohne dass die Gleichartigkeit des Ganzen aufhört. Diese Aenderung kann theilweise innerhalb unendlicher Grenzen, wie bei Mischungen von Alkohol und Wasser, theilweise nur innerhalb beschränkter Grenzen, wie bei Mischungen von Aether und Wasser, ausgeführt werden. Wenn bei Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen mitunter die Bestandtheile in einigen verschiedenen Verhältnissen sich zu verschiedenen Molekülverbindungen vereinigen können, so ist aber der Uebergang von einer zu der anderen kein allmäliger, alle zwischenliegenden Zusammensetzungsverhältnisse durchlaufender, sondern ein sprungweiser, wie bei $Na^2HPO^4,7H^2O$ und $Na^2HPO^4,12H^2O$.

Der begriffliche Unterschied von Atom- und Molekülverbindungen wird dadurch nicht verwischt, dass elementare Atome, wie z. B. das Quecksilberatom Hg, das Chloratom Cl, oder freie Verwandtschaftseinheiten bietende Atomgruppen, wie z. B. das Atom der Untersalpetersäure O=N-O-, auch als Moleküle auftreten können. Sobald bei Verbindungen von an sich freie Bindungseinheiten bietenden Atomen oder Atomgruppen diese Einheiten in Anspruch genommen werden, bilden die betreffenden Atome oder Atomgruppen mit den die Sättigung der Bindungseinheiten bewirkenden einfachen oder zusammengesetzten Atomen eine Atomverbindung. So besteht das vom Sonnenlicht bestrahlte Chlor vorwiegend aus Molekülen $Cl^2$, zu einem kleinen Theil aber auch aus Molekülen Cl [1]). Ebenso besteht der Dampf der Untersalpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur und bis zu $150^0$ theilweise aus Molekülen $N^2O^4$, theilweise aus Molekülen $NO^2$ [2]). Da man aber annimmt, dass in dem Molekül $Cl^2$ die Bindungseinheiten

---

[1]) *Budde*, Journal für prakt. Chemie 1871, (2) IV, 231.

[2]) *Naumann*, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1868, Suppl. VI, 203, hinsichtlich der mit dieser Annahme verknüpften Erklärung der Dampfdichteänderung mit der Temperatur; *Salet*, Compt. rend. 1868, LXVII, 488, hinsichtlich der mit derselben Annahme verknüpften Erklärung der Färbungsänderung mit der Temperatur. Beiderlei Grundlagen für die Annahme von Molekülen $NO^2$ neben Molekülen $N^2O^4$ im Untersalpetersäuredampf sind auch dargelegt bei *Naumann*, Thermochemie 1869, 62 bis 65.

der beiden Elementatome Cl und Cl, und dass in dem Molekül $N^2O^4$ die Bindungseinheiten der beiden es zusammensetzenden Atomgruppen $NO^2$ und $NO^2$ sich gegenseitig sättigen, so betrachtet man sowohl die Atomgruppe $Cl^2$, als auch die Atomgruppe $N^2O^4$ als Atomverbindungen[1]), wenngleich die dieselben zusammensetzenden Bestandtheile, einesfalls Cl anderenfalls $NO^2$, auch als Moleküle, d. h. in freiem Zustande für sich vorkommen[1]).

---

[1]) Siehe auch S. 26.

# Anerkennung der Nothwendigkeit der Annahme von Molekülverbindungen.

Wenn auch je nach den verschiedenen Anschauungen über die Werthigkeit der Elementatome die Grenze zwischen Atomverbindungen und Molekülverbindungen verschieden gezogen wird, so ist doch die Annahme von Molekülverbindungen als eine unumgängliche allgemein zugelassen. Es wird wohl kaum einen Chemiker geben, welcher für die ausschliessliche Darstellung der krystallwasserhaltigen Verbindungen als Atomverbindungen eine in's Einzelne gehende Erklärung wagen möchte. Demgemäss tragen auch Anhänger einer wechselnden Valenz der Elementatome durchaus kein Bedenken, Molekülverbindungen anzunehmen, wenn auch in beschränkterem Umfange, als dies bei Voraussetzung einer, auf in Gasform beständige Verbindungen sich gründenden, constanten Werthigkeit der Fall ist. Zum Belege hierfür mögen betreffende Meinungsäusserungen zweier Vertreter der wechselnden Valenz hier Platz finden, nämlich von *Kolbe* und von *Blomstrand*, welche beide durch öftere und ausführliche Entwicklung ihrer theoretischen Anschauungen auf die Gestaltung der Lehre von der wechselnden Valenz unverkennbaren Einfluss ausgeübt haben.

In einer Abhandlung über die Polybromide der Tetraammoniumbasen hatte *Marquart*[1]) gezeigt, dass beim Versetzen einer alkoho-

---

[1]) *P. Clamor Marquart*, Journal für prakt. Chemie 1870, (2) I, 434.

lischen Teträthylammoniumtribromidlösung mit einer Kaliumjodidlösung eine Umsetzung nach folgender Gleichung verlaufe:

$$N(C^2H^5)^4Br^3 + 3KJ = 3KBr + N(C^2H^5)^4J^3,$$

und hiernach den Schluss gezogen, dass in Rücksicht auf diesen doppelten Austausch Diejenigen, welche als Beweis für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs die Fähigkeit der Ammoniaksalze den doppelten Austausch zu erleiden angeben, folgerichtiger Weise den Stickstoff als siebenwerthig betrachten müssten.

Hieran knüpft *Kolbe* folgende Bemerkungen[1]), deren zweiter Absatz den Ansichten über Molekülverbindungen Ausdruck gibt:

„Jedes Element besitzt eine höchste Sättigungscapacität, Valenz. Ob wir diese vom Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff u. a. bereits kennen, und ob es nicht Verbindungen gibt, worin der Kohlenstoff als fünfwerthiges, und der Stickstoff als mehr wie fünfwerthiges Element fungirt, ist eine offene Frage, die nicht durch Speculation, noch durch eine vereinzelte, verschieden zu interpretirende Beobachtung erledigt werden kann. Weit entfernt, dem drei- und fünfwerthigen Stickstoff von vorn herein die Fähigkeit absprechen zu wollen, Verbindungen eingehen zu können, in welchen er mit mehr als fünf, z. B. sieben Valenzen fungirt, halte ich doch obige Schlussfolgerung, dass, wenn man den Stickstoff als fünfwerthiges Element gelten lasse, man denselben im Tetraäthylammoniumtribromid siebenwerthig annehmen müsse, für nicht hinlänglich begründet.

„Ich begnüge mich, in dieser Hinsicht darauf hinzudeuten, dass die Verbindung von zwei Atomen Brom ein Molekül bildet. Ein Molekül Brom aber ist ein gesättigter Körper, und in dieser Beziehung einem Molekül Wasser zu vergleichen. Niemand würde aus der Thatsache, dass Chlornatrium unter Umständen sich mit zwei Molekülen Wasser verbindet, folgern wollen, dass das Natrium in dieser Verbindung ein mehrwerthiges Element sei. Man ist gewöhnt, neutrale Salze mit Wasser chemisch sich vereinigen zu sehen, und hat bislang weniger häufig beobachtet, dass ein aus Atomen ein und desselben Elements zusammengesetztes Molekül in gleiche Verbindungs-

---

[1]) *H. Kolbe*, Journal für prakt. Chemie 1870, (2) I, 435.

weise eintritt. Ich kann mir eben so wohl die Verbindung eines neutralen Salzes mit einem Molekül Brom, wie mit einem Molekül Wasser denken."

*Blomstrand* äussert sich bezüglich des Bestehens von Molekülverbindungen folgendermassen[1]):

„Uebrigens kann die Annahme von molekularen Verbindungen nicht für überflüssig gehalten werden. Man hat ihre Existenz angenommen, seitdem man die materiellen Körper als chemische Verbindungen auffassen lernte. Man wird sie wahrscheinlich immer annehmen müssen, obgleich seit den Errungenschaften der letzten Jahrzehnte in mehr und mehr beschränkter Zahl. Es ist die Hauptaufgabe der neueren Chemie geworden, die früher mehr oder minder entschieden molekular aufgefassten Verbindungen atomistisch, d. h. aus der Sättigungscapacität der Grundstoffe zu erklären."

Es ist nun nicht zu verkennen, dass von dem geschmeidigen Hilfsmittel der wechselnden Valenz vielfach in minder vorsichtiger Weise als von den erwähnten Forschern in neuester Zeit Gebrauch gemacht worden ist, mitunter geradezu in der ausgesprochenen Absicht, sämmtliche chemische Verbindungen von constanter Zusammensetzung als Atomverbindungen auffassen und die Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen ganz ausscheiden zu können. So z. B. scheint man in dieser Richtung nach einem kurzen Bericht[2]) über die Verhandlungen der chemischen Section auf der russischen Naturforscherversammlung in Kiew theilweise ziemlich weit gegangen zu sein. Es wäre selbstverständlich gegen ein solches Streben an sich Nichts einzuwenden, wenn dasselbe nicht verfolgt würde unter Vernachlässigung von thatsächlichen Verhältnissen und erkannten Beziehungen, die nun doch nicht unberücksichtigt bleiben dürfen bei der weiteren Ausbildung unserer Anschauungen über die Zusammensetzung der Körper.

Die nachfolgende Zusammenstellung verschiedenartiger, aber zu der Frage der Molekülverbindungen in enger Beziehung stehender

---

[1]) *C. W. Blomstrand,* Die Chemie der Jetztzeit 1869, 126.
[2]) Von *V. v. Richter*, Ber. deutsch. chem. Ges. 1871, 930.

Thatsachen und die sich daran anschliessenden Betrachtungen sollen darauf hinweisen, dass alle seitherigen in der erwähnten Richtung gemachten und auf beliebige Annahme einer mehr oder weniger wechselnden Valenz sich gründenden Versuche immerhin nur die durch sichere äussere Merkmale in dem Verhalten der einzelnen Verbindungen nicht scharf zu kennzeichnende Grenze zwischen den Atomverbindungen und den Molekülverbindungen zu Gunsten der ersteren etwas zu verrücken, aber nicht das Gebiet der Molekülverbindungen vollständig zu annectiren vermochten. Es dürfte aus den nachfolgenden Ausführungen nebenbei erhellen, dass man „in consequenter Durchführung der Plurivalenz“ immer noch weiter gehen, die Werthigkeit der Elementatome immer noch unbeschränkter und in weiteren Grenzen wechseln lassen müsste, um die Annahme von Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen entbehrlich machen zu können. Inwieweit dies wohl ausführbar wäre, ohne überhaupt jeden zulässigen Maassstab für die Valenz der Elemente gänzlich zu verlieren, dies darf der Erwägung Derjenigen anheimgegeben bleiben, welche etwa geneigt wären, in der angedeuteten Richtung noch weiter vorzudringen.

Weil die Annahme einer constanten, unmittelbar oder mittelbar auf das Vorkommen von in Gasform beständigen Verbindungen sich stützenden Werthigkeit in ihrer Grundlage immerhin die grösste Sicherheit bietet und der Erklärung der chemischen Zusammensetzung grössere Beschränkungen auferlegt und weniger Spielraum für verschiedene Auffassungen lässt, so sollen der nachfolgenden Behandlung der Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen die in der Tabelle auf S. 12 aufgeführten Werthigkeiten der Elementatome zu Grunde gelegt werden, jedoch ohne die gelegentliche Erwähnung anderweitiger, der Annahme einer wechselnden Valenz entspringenden Auffassungen auszuschliessen.

# Unsicherheit der Unterscheidungsmerkmale zwischen Atom- und Molekül-Verbindungen. Molekülverbindungen in Gasform.

Wie schon aus der erwähnten Verschiebbarkeit der Grenzen zwischen Atomverbindungen und Molekülverbindungen hervorgeht, gibt es kein sicheres Unterscheidungsmerkmal zwischen beiderlei Arten chemischer Verbindungen. Die mitunter aufgestellten und angeblich scharfen Unterschiede derselben haben sich als nicht stichhaltig erwiesen. In der Natur scheinen eben scharf ausgeprägte Grenzen für die dem Begriff nach in berechtigter Weise behufs bequemer und übersichtlicher Eintheilung zu unterscheidenden Dinge nicht zu bestehen. Der zweifellosen Berechtigung gegenüber, Pflanzen und Thiere zu unterscheiden, gibt es keine scharfe Grenze zwischen beiden und darf sogar behauptet werden, dass dasselbe Individuum, zeitweise als Pflanze, zeitweise als Thier angesehen werden muss, je nach der Art der Vorgänge, welche sich durch verschiedene Umstände veranlasst in ihm vollziehen.

In gleicher Weise ist die Unterscheidung zwischen Atomverbindungen und Molekülverbindungen gerechtfertigt, trotzdem in den einzelnen Fällen es sich nicht immer sicher erkennen lässt, ob man eine Atomverbindung oder eine Molekülverbindung vor sich hat, und auch der Fall denkbar ist, dass mitunter dieselben Bestandtheile sich ebensowohl zeitweise in molekularer, zeitweise in atomistischer Verbindung befinden können. So z. B. steht der Annahme Nichts ent-

gegen, dass in der Untersalpetersäure $N^2O^4$, für welche wir eine der Structurformel O=N-O-O-N=O entsprechende Constitution annehmen, auch wenigstens vorübergehend Moleküle der Molekülverbindung -O-N=O,O=N-O- bestehen können, in Folge eines geeigneten Zusammentreffens von Molekülen -O-N=O, welche ja auch bei gewöhnlicher Temperatur in der Salpetersäure sich befinden, nach Untersuchungen über deren Dampfdichteänderung und Färbungsänderung mit der Temperatur[1]).

Als Unterscheidungsmerkmal zwischen Atomverbindungen und Molekülverbindungen hat man behauptet die Unfähigkeit der Molekülverbindungen den doppelten Umsatz zu erleiden. Man hat damit die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs und anderer oben als dreiwerthig verzeichneter Elemente zu erweisen versucht, sich stützend z. B. auf die Umsetzungen:

$$NR^4J + HOH = HJ + NR^4OH$$

-Ammoniumjodid. Wasser. Jodwasserstoff. -Ammoniumoxydhydrat.

Dann müsste man aber auch folgerichtig, wie oben S. 22 schon angeführt wurde, gemäss der Umsetzung[2]):

$$N(C^2H^5)^4Br^3 + 3KJ = 3KBr + N(C^2H^5)^4J^3$$

Teträthylammoniumtribromid. Kaliumjodid. Kaliumbromid. Teträthylammoniumtrijodid.

den Stickstoff jetzt als auch siebenwerthig annehmen, und diejenigen Anhänger der wechselnden Valenz, welche sich hierzu nicht entschliessen könnten, würden damit die ausschliessliche Befähigung der Atomverbindungen den doppelten Umsatz zu erleiden, aufgegeben haben.

Aber auch noch andere, wohl von der Mehrzahl der Chemiker als molekulare betrachtete Verbindungen zeigen sich des doppelten Umsatzes fähig, wie folgende Gleichung einer beobachteten Umsetzung[3]) beweist:

$$H^2C^6\begin{cases}(NO^2)^3\\(OH)\end{cases},C^{10}H^8 + Br^2 = HBr + H^2C^6\begin{cases}(NO^2)^3\\(OH)\end{cases},C^{10}H^7Br.$$

Pikrinsäure-Naphtalin. Brom. Bromwasserstoff. Pikrinsäure-Monobromnaphtalin.

---

[1]) Vergl. S. 19.

[2]) *Clamor Marquart*, Journal prakt. Chemie 1870, (2) I, 434.

[3]) *H. Wichelhaus*, Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 305.

Dabei bildet sich das Pikrinsäuremonobromnaphtalin auch durch directe Addition beim Erhitzen von Pikrinsäure und Monobromnaphtalin entsprechend der Entstehung des Pikrinsäure-Naphtalins durch Zusammentritt seiner näheren Bestandtheile.

Es gibt sonach die Fähigkeit oder Unfähigkeit den doppelten Austausch zu erleiden kein sicheres Kennzeichen ab für Atomverbindungen oder Molekülverbindungen.

Es ist behauptet worden [1]), dass die in einer Molekülverbindung angenommenen Bestandtheile dieselbe jedesmal durch directe Addition erzeugen müssten, sobald sie zusammentreffen unter Verhältnissen (Temperatur u. s. w.), unter denen die Molekülverbindung, wenn einmal gebildet, beständig ist. Diese Behauptung ist nur insoweit richtig, als die Bestandtheile einer Molekülverbindung wirklich als isolirte Moleküle sich begegnen und also in der That kein Verbindungswiderstand zu überwinden ist, was die obiger Behauptung zu Grunde liegende Ansicht durchweg voraussetzt. Isolirte Moleküle kennt man aber mit Sicherheit nur im Gaszustande. In fester Form und auch in flüssiger Form sind, nach weiter unten folgenden von verschiedenartigen Thatsachen ausgehenden Ausführungen in vielen Fällen und wahrscheinlich in allen, Molekülverbindungen der Gasmoleküle oder der nach den festgestellten Atomgewichten der Elemente kleinstmöglichen Moleküle anzunehmen. Es ist also auch bei der Bildung von Molekülverbindungen ein Verbindungswiderstand zu überwinden, wenn die Bestandtheile nicht in Gasform zusammentreffen und desshalb das Bestehen von Molekülverbindungen unter solchen Umständen sehr wohl erklärlich, unter welchen die nicht gasförmigen Bestandtheile die Molekülverbindung beim Zusammenkommen nicht zu bilden vermögen. Ausnahmslos erfolgen muss demnach die Bildung eines als Molekülverbindung betrachteten Körpers nur dann, wenn die Bestandtheile in Gasform unterhalb der jeweiligen Zersetzungstemperatur der Molekülverbindung zusammentreffen.

---

[1]) *B. Rathke,* Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 704; im Auszug Jahresber. für Chemie 1869, 16.

Es ist daher im Allgemeinen keine nothwendige Eigenschaft der Molekülverbindungen, dass sie unter allen Umständen, unter welchen sie, einmal gebildet, beständig sind, sich auch aus den Bestandtheilen erzeugen müssten.

Soweit meine seitherigen Beobachtungen über Zersetzungsdauer von Molekülverbindungen reichen, erlangen die letzteren vergleichsweise rasch den unter gegebenen Verhältnissen constant bleibenden Zersetzungsgrad. Bei Molekülverbindungen wie den krystallwasserhaltigen Salzen, welche im Vacuum einen Bestandtheil in Gasform abgeben, beträgt die Zeitdauer bis zum Eintritt der Gleichgewichtsspannung in dem Hofmann'schen Apparat nur Bruchtheile und mitunter sehr kleine Bruchtheile einer Stunde[1]). Es steht also die Zersetzungszeit dieser Molekülverbindungen nahe der Verdampfungszeit einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers[2]). Dagegen beträgt die Dauer bis zum Eintritt der Gleichgewichtsspannung unter gleichen Versuchsumständen viele Stunden bis Tage bei dem carbaminsauren Ammonium[3]), dessen Umsetzung $CH^6N^2O^2 = CO^2 + 2NH^3$ jedenfalls eine Umlagerung elementarer Atome in sich schliesst. Eine grosse Zersetzungsgeschwindigkeit zeigen aber auch solche Atomverbindungen, deren Spaltung in Zersetzungsproducte ohne eine Umlagerung der Atome sich vollzieht, wie die Untersalpetersäure, bei deren theilweiser, durch die Gleichung $(ONO)(ONO) = ONO + ONO$ versinnlichter Zersetzung die den jeweiligen Umständen entsprechende Gleichgewichtsspannung sofort nach Einbringung in das Vacuum eintritt[4]).

Es ist daher die schnelle Erreichung des den jeweiligen Verhältnissen entsprechenden Dissociationsgrades

---

[1]) Die betreffenden noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen werde ich in ihren Einzelheiten anderwärts veröffentlichen.

[2]) *Naumann*, Ann. Chem. Pharm. 1871, CLIX, 334; im Auszug Ber. deutsch. chem. Ges. 1871, 646.

[3]) *Naumann*, Ann. Chem. Pharm. 1871, CLX, 16; im Auszug Ber. deutsch. chem. Ges. 1871, 815.

[4]) Ich habe mich von diesem Verhalten der Untersalpetersäure bei häufigen, durch anderweitige Zwecke veranlassten Versuchen überzeugt.

jedenfalls kein den Molekülverbindungen ausschliesslich zukommendes Kennzeichen.

Als ein anderes Unterscheidungsmerkmal zwischen Atomverbindungen und Molekülverbindungen hat man die Nichtflüchtigkeit der Molekülverbindungen behauptet. Aber das Bestehen von Molekülverbindungen in Gasform erscheint nicht nur möglich gemäss den Anschauungen über die verschiedenen Körperzustände und über die Zersetzung durch Wärme, welche sich auf Grund der mechanischen Wärmetheorie ausgebildet haben, sondern ist für einzelne Fälle, wie bezüglich der dampfförmigen Essigsäure, wirklich erwiesen.

Hinsichtlich der theoretischen Möglichkeit des Bestehens von Molekülverbindungen in Gasform möge eine früher anderwärts mitgetheilte Betrachtung[1]) hier Platz finden:

„Die mechanische Wärmetheorie fasst die Wärme auf als Bewegung der Bestandtheile der Körper, indem sie Bewegungen sowohl der Moleküle, als auch der diese zusammensetzenden Atome annimmt. Ueber die Bewegung der Moleküle in den drei Aggregatzuständen macht man sich folgende Vorstellungen[2]). Im festen Körperzustand ist die lebendige Kraft der Molekularbewegungen nicht gross genug, um die Molekularanziehung zweier benachbarter Moleküle zu überwinden. Es bewegen sich die Moleküle um gewisse Gleichgewichtslagen, welche sie nur unter dem Einflusse fremder Kräfte ganz verlassen können. Im flüssigen Zustande vermag die lebendige Kraft der Moleküle die Anziehung zweier benachbarter Moleküle zu überwinden, wenn auch die lebendige Kraft eines einzelnen Moleküls nicht im Stande ist, die Gesammtanziehung der übrigen Moleküle zu überwinden. Die Moleküle haben keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Im gasförmigen Zustande vermag die lebendige Kraft eines Moleküls auch die Gesammtanziehung der übrigen Moleküle zu überwinden. Die einzelnen Moleküle bewegen sich geradlinig fort,

---

[1]) *Naumann,* Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 345.

[2]) Vergl. *R. Clausius*, Pogg. Ann. C, 358, im Auszug Jahresbericht für Physik 1857 von *Fr. Zamminer*, 39; besonders *L. Dossios*, Vierteljahrsschrift der Zürcherischen naturforschenden Gesellschaft XIII, 3, im Auszug Jahresber. für Chemie 1867, 92.

bis sie an andere Moleküle oder an feste Körper, Wände und dergleichen anstossen; sie prallen aber von da gleich elastischen Körpern wieder ab, um abermals eine gradlinige Bewegung anzunehmen u. s. f. Vermehrt man die lebendige Kraft der Molekularbewegung eines festen Körpers durch Erwärmen, so tritt der flüssige Zustand dann ein, wenn die lebendige Kraft der Moleküle gerade so gross geworden ist, um die Anziehung zweier benachbarter Moleküle überwinden zu können. Wenn durch ferneres Erwärmen des geschmolzenen oder überhaupt eines flüssigen Körpers die lebendige Kraft der Moleküle fortwährend zunimmt, so dauert der flüssige Zustand so lange an, bis die lebendige Kraft der einzelnen Moleküle auch die Gesammtanziehung der übrigen Moleküle zu überwinden vermag, wo dann der gasförmige Zustand eintritt.

„Nach dieser Erörterung der mit der lebendigen Kraft der Molekularbewegungen zusammenhängenden Bedingungen des Uebergangs in die Gasform, sind noch die mit den Bewegungen der Molekülbestandtheile zusammenhängenden Bedingungen der Zersetzung einer chemischen Verbindung nach festen Verhältnissen, sei es einer Atom-, sei es einer Molekülverbindung, darzulegen.

„Mit der Bewegung der Moleküle ist eine Bewegung der Bestandtheile derselben schon wegen des Anstossens der Moleküle an einander und an Gefässwände nothwendig verknüpft, und zwar muss die lebendige Kraft der Molekularbewegungen zur lebendigen Kraft der Atombewegungen — jedenfalls bei Gasen und wohl auch bei flüssigen und festen Körpern — in einem für jeden Körper von der Zusammensetzung des Moleküls abhängigen, aber bei allen Temperaturen constanten Verhältnisse stehen[1]). Beim Erwärmen nimmt dann proportional der absoluten (von $-275^0$ C. an gezählten) Temperatur sowohl die lebendige Kraft der Molekularbewegung, als auch die lebendige Kraft der Bewegungen der Bestandtheile innerhalb des Moleküls zu. Ist nun letztere so gross geworden, dass sie die gegenseitige Anziehung der Atome oder Atomgruppen, welche für Molekülverbindungen ihrerseits wiederum Moleküle darstellen können, zu überwin-

---

[1]) Vergl. *Clausius*, Pogg. Ann. 1857, C, 355.

den vermag, so tritt Zersetzung des Moleküls ein in solche Bestandtheile, welchen bei den geänderten Verhältnissen die Fähigkeit zukommt, als Moleküle zu bestehen.

„Demnach wird ein Körper in den Gaszustand übergehen, wenn durch Temperaturerhöhung die lebendige Kraft der Molekularbewegung so gross geworden ist, dass sie die Anziehung eines Moleküls durch sämmtliche übrige Moleküle zu überwinden vermag. Es wird ferner dieser Uebergang in Gasform dann stets ohne Zersetzung stattfinden, wenn die der Molekularbewegung entsprechende lebendige Kraft der Bewegungen der Molekülbestandtheile nicht ausreicht, um die Anziehung der Bestandtheile zu überwinden.

„Es steht aber der Vorstellung durchaus Nichts entgegen, dass bei bestimmten Temperaturen auch für eine Molekülverbindung die lebendige Kraft der zusammengesetzten Moleküle gross genug sein kann, um die Anziehung jedes einzelnen derselben durch alle übrigen zu überwinden, ohne dass deshalb die lebendige Kraft der Bewegungen der Bestandtheile ausreicht, um das Molekül in die es zusammensetzenden Einzelmoleküle zu zerlegen. Es kann daher auch für eine Molekülverbindung die Temperatur des Uebergangs in Gasform niedriger liegen als die Zersetzungstemperatur.

„Wenn für das als Molekülverbindung betrachtete Phosphorpentachlorid die Anziehung des Moleküls $PCl^3$ zum Molekül $Cl^2$ so stark ist, dass sie bei bestimmten Temperaturen nicht überwunden werden kann durch die lebendige Kraft der Bewegungen, vermöge welcher $PCl^3$ und $Cl^2$ sich von einander zu entfernen streben, und wenn zugleich bei denselben Temperaturen die lebendige Kraft des zusammengesetzten Moleküls $PCl^3,Cl^2$ die Anziehung desselben durch alle übrigen Moleküle $PCl^3,Cl^2$ zu überwinden vermag: so wird das Phosphorpentachlorid als solches die Gasform annehmen, ohne in die beiden es zusammensetzenden Moleküle $PCl^3$ und $Cl^2$ zu zerfallen.“

Aus vorstehender Betrachtung erhellt also die theoretische Möglichkeit des Bestehens von Molekülverbindungen in Gasform.

Was das wirkliche Vorkommen von gasförmigen Molekülverbindungen anlangt, so ist dasselbe gerade an dem eben angeführten Beispiel des Phosphorpentachlorids für die Anhänger der ausschliesslichen Dreiwerthigkeit des Phosphors durch die zunächst aufzuführenden Thatsachen schon erwiesen, soll aber auch für Anhänger einer wechselnden Valenz nachher an einem anderen Beispiele gezeigt werden.

Die theoretische Dampfdichte des unzersetzten Phosphorpentachlorids $PCl^3,Cl^2$ ist 7·2; diejenige des Gemenges seiner Zersetzungsproducte, Phosphorchlorür und Chlor, $\frac{7{\cdot}2}{2} = 3{\cdot}6$. Dampfdichtebestimmungen[1]) bei sehr niederer Temperatur und mit wechselnden Luftvolumen, nach der Methode von *Dumas* vorgenommen, haben Zahlen ergeben, die sich der normalen Dichte 7·2 nähern. Aber es zeigt das Phosphorpentachlorid, dessen Dichten sich also bei sehr niederer Temperatur der Zahl 7·2 nur nähern, bei Erhöhung der Temperatur und in geringerem Grade bei Verminderung des Drucks die Erscheinung der Dissociation, einer allmäligen mit steigender Temperatur und mit abnehmendem Druck wachsenden Zersetzung. Aus neun früheren Dampfdichtebestimmungen[2]) berechnen sich[3]) folgende, den verschiedenen Beobachtungstemperaturen zugehörige Zersetzungsprocente:

| Temperatur. | Dampfdichte. | Zersetzungsprocente. |
|---|---|---|
| 182° | 5·08 | 41·7 |
| 190 | 4·99 | 44·3 |
| 200 | 4·85 | 48·5 |
| 230 | 4·30 | 67·4 |
| 250 | 4 | 80 |
| 274 | 3·84 | 87·5 |
| 288 | 3·67 | 96·2 |
| 289 | 3·69 | — |
| 300 | 3·65 | 97·3 |

---

[1]) *Wurtz*, Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 162.

[2]) Von *Cahours*, Jahresbericht für Chemie 1847/48, 364.

[3]) Nach *Naumann*, Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. V, 345 u. 349, oder auch *Naumann*, Thermochemie 1869, 61 u. 68.

Die der Ableitung vorverzeichneter Zersetzungsprocente zu Grunde liegende Voraussetzung, dass ein Molekül Phosphorpentachlorid in die beiden es zusammensetzenden Moleküle $PCl^3$ und $Cl^2$ zerfalle, stützt sich noch auf folgende Thatsachen: Bei der Diffusion des von Phosphorpentachlorid gelieferten Dampfs in Kohlensäuregas geht[1]) freies Chlor in dieses über und das in dem Kolben Rückständige enthält Phosphorchlorür. Ferner ist[2]) der von Phosphorpentachlorid gelieferte Dampf gelbgrün, enthält also freies Chlor, während nach allen Analogieen der Dampf des unzersetzten Phosphorpentachlorids farblos sein sollte. Dabei entwickelt sich die Farbe des Chlors allmälig mit steigender Temperatur mehr und mehr.

Wer die Fünfwerthigkeit des Phosphors zulässt, für den ist natürlich der Beweis des Vorkommens von Phosphorpentachlorid in Gasform noch kein Nachweis des wirklichen Bestehens gasförmiger Molekülverbindungen. Es folgt deshalb nachstehend noch der auf Dichtebestimmungen des Essigsäuredampfs unter verschiedenen Umständen, aber bei paarweise gleichen Essigsäuremengen in der Volumeinheit, sich stützende Nachweis des Bestehens von Verbindungen der Essigsäuremoleküle $C^2H^4O^2$ unter sich im Essigsäuredampf von nicht allzu hoher Temperatur.

Aus einer grösseren Zahl von Dichtebestimmungen[3]) des Essigsäuredampfs vermittelst des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats unter verschiedenen Temperatur- und Druckverhältnissen liessen sich folgende finden für paarweise gleiche oder nahezu gleiche Essigsäuremengen in der Volumeinheit unter den jeweiligen Versuchsumständen also auch bei verschiedenen Temperaturen:

---

[1]) *Wanklyn* und *Robinson*, Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 110 u. 111 die Anmerkung; Jahresbericht für Chemie 1863, 39.

[2]) *H. Deville*, Compt. rend. 1866, LXII, 1157; Jahresbericht für Chemie 1866, 40.

[3]) *Naumann*, Ann. Chem. Pharm. 1870, CLV, 325, und insbesondere bezüglich des hier wiederzugebenden Beweises 333 bis 335.

Dampfdichten der Essigsäure für je gleiche Essigsäuremengen in der Volumeinheit.

| Essigsäuremenge in 1 cbcm. | Temperatur. | Druck. | Auf Luft unter gleichen Umständen bezogene Dichte. |
|---|---|---|---|
| 1·44 mg. | 100° | 342·3 mm. | 3·37 |
| 1·47 | 150 | 498·5 | 2·68 |
| 1·37 | 120 | 377·5 | 3·06 |
| 1·35 | 185 | 565 | 2·36 |
| 0·848 | 130 | 274 | 2·68 |
| 0·845 | 185 | 382 | 2·25 |
| 0·657 | 78 | 149 | 3·34 |
| 0·653 | 140 | 232 | 2·50 |
| 0·630 | 100 | 168 | 3·01 |
| 0·630 | 160 | 253 | 2·31 |
| 0·596 | 78 | 137 | 3·26 |
| 0·594 | 130 | 201 | 2·56 |

Diese Zusammenstellungen lehren, dass die, auf Luft von demjenigen des Essigsäuredampfs gleichem Druck und derjenigen des Essigsäuredampfs gleicher Temperatur bezogene, Dichte des Essigsäuredampfs bei gleicher Menge des letzteren in der Volumeinheit für verschiedene Temperaturen verschieden ist, und zwar mit steigender Temperatur abnimmt.

Wäre der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Temperaturen aus untereinander gleichartigen Molekülen zusammengesetzt, so würde bei gleicher Essigsäuremenge in der Volumeinheit der mittlere Abstand der in gleicher Zahl vorhandenen Moleküle der nämliche sein, und mithin auch der Einfluss der gegenseitigen Anziehung der Moleküle, unter der allgemein zugelassenen Voraussetzung, dass die gegenseitige Anziehung von Molekülen, wie von Massen überhaupt, nicht durch die Geschwindigkeit derselben mitbedingt wird. Die Verschiedenheit des Drucks könnte nur bedingt sein durch die Verschiedenheit der Temperaturen, d. h. die Drucke müssten den von $-275^0$ an gezählten Temperaturen, den sogenannten absoluten Temperaturen, proportional sein:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{275 + t_1}{275 + t_2} \text{ oder } \frac{275 + t_1}{p_1} = \frac{275 + t_2}{p_2}. \quad (1)$$

Daraus würde ferner die Gleichheit der auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogenen Dichten folgen. Denn diese berechnen sich nach der Formel:

$$d_1 = \frac{g_1\,(275 + t_1)\,760}{v_1 \,.\, 275 \,.\, p_1 \,.\, 0{,}001293} \text{ und } d_2 = \frac{g_2\,(275 + t_2)\,760}{v_2 \,.\, 275 \,.\, p_2 \,.\, 0{,}001293}, \quad (2)$$

wo d die Dichte, g das Gewicht und v das Volum der angewandten Substanz, t die Temperatur, p den Druck bezeichnet. Nach Voraussetzung sind aber die Essigsäuremengen in der Volumeinheit gleich, das heisst

$$\frac{g_1}{v_1} = \frac{g_2}{v_2}. \quad (3)$$

Macht man von den Gleichungen (1) und (3) für die Ausdrücke für $d_1$ und $d_2$ in (2) Gebrauch, so ergibt sich

$$d_1 = d_2. \quad (4)$$

Es müssten also bei gleichen Essigsäuremengen in der Volumeinheit die auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogenen Dichten für verschiedene Temperaturen gleich gross sein, wenn der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Temperaturen aus untereinander gleichartigen Molekülen bestünde. Da nun aber nach den in nächstvorstehender Tabelle zusammengestellten Beobachtungswerthen bei gleichen Essigsäuremengen in der Volumeinheit die auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogenen Dichten thatsächlich verschieden sind, so kann der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Beobachtungstemperaturen nicht aus untereinander gleichartigen Molekülen zusammengesetzt sein. Da ferner diese Dichten bei abnehmender Temperatur zunehmen, so folgt weiter, dass bei niedrigeren Beobachtungstemperaturen die Zahl der Moleküle, welche gleiche Essigsäuremengen bilden, eine geringere ist. Drückt man das Molekül der Essigsäure, soweit deren Dichte eine normale ist, durch die Formel $C^2H^4O^2$ aus, so bilden sich demnach bei niedrigen Temperaturen Gruppen solcher Moleküle, und mit abnehmender Temperatur nimmt die Zahl solcher Gruppen und wohl auch mitunter die Zahl

der eine Gruppe zusammensetzenden Moleküle zu, wodurch ein Wachsen der Dichte bedingt wird.

Sonach ist das Vorkommen von Verbindungen der Essigsäuremoleküle $C^2H^4O^2$ unter sich im Dampfe der Essigsäure bei nicht allzu hoher Temperatur erwiesen. Auch die Anhänger der wechselnden Valenz werden den damit gelieferten Nachweis des wirklichen Bestehens von Molekülverbindungen in Gasform anerkennen müssen, oder genöthigt sein, die Werthigkeiten des Kohlenstoffs über die bisher von ihnen festgestellte Grenze zu erhöhen[1]).

---

[1]) Selbst *Geuther*, welcher in der Annahme verschiedener Valenzen desselben Elementatoms weiter geht als andere Anhänger der wechselnden Valenz und z. B. dem Natrium die Werthigkeiten I, II, III, IV und V zuschreibt, hat bezüglich der Werthigkeit des Kohlenstoffatoms die Zahl IV nicht überschritten. *A. Geuther*, Lehrbuch der Chemie 1870, 16.

# Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen in flüssiger Form.

Die Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit, d. h. die gleichmässige Vertheilung der Moleküle desselben zwischen den Flüssigkeitsmolekülen, kann nur unter Wärmebindung statthaben. Die Anziehung aa der Moleküle A eines festen Körpers unter sich ist nämlich so gross, dass sie durch die lebendige Kraft der Moleküle nicht überwunden wird. Bei der Vertheilung desselben zwischen den Molekülen B einer Flüssigkeit ist nun ausser dieser Anziehung auch noch die Anziehung bb der Flüssigkeitsmoleküle unter sich zu überwinden. Würde nun die Anziehung a b der festen Moleküle A zu den Flüssigkeitsmolekülen B die Summe der Anziehungen aa und bb überwiegen, so würde jedenfalls die Anziehung a b durch die lebendige Kraft der Molekularbewegungen nicht überwunden werden können, da nicht einmal die kleinere Anziehung aa durch dieselbe überwunden wird, wie der feste Zustand des Körpers A bezeugt. Es könnte daher, wenn a b $>$ a a und ebenso wenn a b $=$ a a wäre, nur eine starre Verbindung von Molekülen A und B und keine Lösung entstehen. Es ist demnach bei Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit a b $<$ a a und kann daher die Ueberwindung der stärkeren Anziehung aa nebst der Anziehung bb nur erfolgen unter Mitwirkung der Bewegungszustände der Moleküle. Bewegt sich nämlich ein Molekül A des festen Körpers in der Richtung des den festen

Körper berührenden Lösungsmittels und ist die Wirkung der im Sinne der Trennung von den anderen Molekülen A wirkenden Bewegung, vermehrt um die Anziehung der Moleküle B zu den Molekülen A, im Stande die Anziehungen der Moleküle A unter sich und der Moleküle B unter sich zu überwinden, so entfernt sich das betreffende Molekül A nach B. Ebenso geschieht es mit anderen Molekülen A. Diese in B befindlichen Moleküle A bewegen sich nun zwischen den Molekülen B. In ihrer Bewegung aber kommen wieder einzelne davon an die Oberfläche des festen Körpers zurück und werden nun im Allgemeinen von den Molekülen A festgehalten. Es wird schliesslich ein Punkt eintreten, wo eben so viel Moleküle A nach B sich hinbewegen, als von B nach A zurückkommen, dann ist die Flüssigkeit B mit Molekülen A gesättigt. Ist eine hierzu unzureichende Menge des festen Körpers vorhanden, so wird er sich vollständig auflösen unter Bildung einer ungesättigten Lösung. Da die Entfernung der Moleküle A nach B nur unter Mitwirkung ihrer Bewegungszustände, also unter Verbrauch von lebendiger Kraft derselben erfolgt, so muss dieselbe von einer Wärmebindung begleitet sein. Es kann demnach die Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit nur unter Wärmebindung statthaben[1]). Beobachtet man beim Auflösen eines festen Körpers in einer Flüssigkeit eine Temperaturerhöhung, so ist als sicher anzunehmen, dass ausser einer Lösung noch andere chemische Vorgänge gleichzeitig stattfinden, welche eine bedeutendere Wärmeentbindung bedingen.

Dem entsprechend zeigt sich stets beim Auflösen eines festen Körpers, wie er sich unter den bei der Lösung sonst obwaltenden Umständen insbesondere bei der herrschenden Temperatur aus gesättigter Lösung durch allmälige Entziehung des Lösungsmittels oder durch Abkühlung auch ausscheidet, eine Temperaturerniedrigung.

---

[1]) Die vorstehende Entwicklung folgt zunächst *Naumann*, Thermochemie 1869, 103, wo sich eine fast wörtliche Wiedergabe findet betreffender Ausführungen von *L. Dossios* in dessen Abhandlung „Zur Theorie der Lösungen“, Vierteljahrsschrift der Züricherischen Naturforschenden Gesellschaft, Bd. XIII, 1 bis 21; im Auszug Jahresbericht für Chemie 1867, 92 bis 95.

Aus einer concentrirten wässrigen Lösung von Kalihydrat krystallisirt beim Abkühlen eine Verbindung von einem Molekül Kaliumhydroxyd mit zwei Molekülen Wasser $KOH,2H^2O$, welche sich in Wasser unter starker Erkaltung löst. Dagegen bringt das Kaliumhydroxyd KOH beim Lösen beträchtliche Erwärmung hervor. Man nimmt demgemäss an, dass unter gewöhnlichen Verhältnissen eine Kalihydratlösung die Molekülverbindung $KOH,2H^2O$ in Lösung enthält, welche unter gleichen Verhältnissen aus gesättigter Lösung auch auskrystallisirt und sich in Uebereinstimmung mit dem abgeleiteten allgemeingiltigen theoretischen Ergebniss unter Wärmebindung löst, und dass ferner die Erwärmung beim Auflösen von Kaliumhydroxyd KOH ihren Grund hat in der überwiegenden Wärmeentbindung bei der Vereinigung von KOH mit $2H^2O$ zu der Molekülverbindung $KOH,2H^2O$.

Die Wärmeerscheinungen beim Lösen von KOH einerseits und $KOH,2H^2O$ andererseits erheischen also zu ihrer Erklärung die Annahme, dass die Molekülverbindung $KOH,2H^2O$ in den wässrigen Lösungen fortbesteht, wenigstens bei den Temperaturen, bei welchen sie auch aus wässrigen Lösungen erhalten werden kann.

Als Belege für das Fortbestehen von Molekülverbindungen, insbesondere von krystallwasserhaltigen Salzen in Lösung seien noch folgende, in neuerer Zeit näher untersuchte Wärmewirkungen beim Lösen in Wasser aufgeführt:

## Wärmewirkungen beim Auflösen von Natriumphosphat bei verschiedenem Gehalt an Krystallwasser und in wasserfreiem Zustand [1]).

| Formel und Molekulargewichte der gelösten Substanz. | Angewandte im Verhältniss der Molekulargewichte stehende Mengen. | Angewandte Wassermenge, so dass stets dieselbe Lösung von derselben Zusammensetzung sich ergab. | Entwickelte Wärmemenge. |
|---|---|---|---|
| $Na^2HPO^4,12H^2O$ 358·0 | 16·35 g. | 285·00 g. | —1024·98 |
| $Na^2HPO^4,7H^2O$ *) 268·0 | 12·25 | 289·10 | — 516·22 |
| $Na^2HPO^4$ **) 142·0 | 6·51 | 294.84 | + 249·88 |

Anmerkungen siehe auf folgender Seite.

Die grösste Wärmebindung findet also statt beim Auflösen der Molekülverbindung $Na^2HPO^4,12H^2O$, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen aus wässrigen Lösungen erhalten wird, und ist dieselbe daher in wässrigen Lösungen vorauszusetzen. Der Wärmebindung beim Lösen eines Moleküls $Na^2HPO^4,12H^2O$ wirkt beim Lösen von $Na^2HPO^4,7H^2O$ entgegen die Wärmeentbindung bei Zutritt von weiteren $5H^2O$ zu $Na^2PO^4,7H^2O$, und beim Lösen von $Na^2HPO^4$ die Wärmeentbindung bei Aufnahme von $12H^2O$, welche ihrem Betrag nach die Wärmebindung bei Auflösung des entstehenden $Na^2HPO^4,12H^2O$ überwiegt, so dass sich im Ganzen eine positive Wärmeentwicklung kundgibt.

*) Durch so lange fortgesetztes Erhitzen der ersten Verbind. $Na^2HPO^4,12HOH$ erhalten bis Salz von dem entsprechenden Wassergehalt zurückblieb.

**) Durch mehrtägiges Erhitzen des ersten Salzes auf 100° erhalten.

---

[1]) *L. Pfaundler*, Wien. Akad. Ber. 1871, 2. Abth., LXIV, 240; Ber. deutsch. chem. Ges. 1871, 775.

Gemäss den in nächstvorstehender Tabelle mitgetheilten Versuchswerthen finden folgende Wärmewirkungen statt:

| | | | | | | | | Gesammtwärmeentwicklung. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| beim | Auflösen | von | einem | Molekül | $Na^2HPO^4,12H^2O$ | = 358·0 | Gewichtstheilen, | −22441 cal. |
| » | » | » | » | » | $Na^2HPO^4,7H^2O$ | = 268·0 | » | −11293 |
| » | » | » | » | » | $Na^2HPO^4$ | = 142·0 | » | + 5451 |

Nach den eben angedeuteten Gesichtspunkten leiten sich hieraus folgende weitere Werthe ab für die Wärmewirkungen bei der durch die nachstehenden Gleichungen veranschaulichten Bildung der Molekülverbindungen zwischen Natriumphosphat und Wasser, welche einerseits bezogen sind auf die durch die Umsetzungsgleichungen gegebenen Mengen, andererseits auf die Verbindung mit der Gewichtseinheit Wasser bei den durch die Umsetzungsgleichungen ausgedrückten Vorgängen:

| Chemischer Vorgang. | Wärmeentwicklung, bezogen auf die durch die Umsetzungsgleichung gegebenen Mengen. | Wärmeentwicklung, bezogen auf die Verbindung mit der Gewichtseinheit Wasser. |
|---|---|---|
| $Na^2HPO^4 + 12H^2O = Na^2HPO^4,12H^2O$ | 22441 + 5451 = 27892 cal. | $\frac{27892}{12 \cdot 18} = 129$ cal. |
| $Na^2HPO^4 + 7H^2O = Na^2HPO^4,7H^2O$ | 11293 + 5451 = 16744 | $\frac{16744}{7 \cdot 18} = 133$ |
| $Na^2HPO^4,7HOH + 5H^2O = Na^2HPO^4,12H^2O$ | 22441 − 11293 = 11148 | $\frac{11148}{5 \cdot 18} = 124$ |

In gleichem Sinne wie die vorhin aufgeführten Wärmewirkungen beim Auflösen des Natriumphosphats mit verschiedenem Gehalt an Krystallwasser und in wasserfreiem Zustand sprechen folgende Beobachtungen an verschiedenen Sulfaten für das Bestehen in Lösung derjenigen Molekülverbindungen, welche sich bei unzureichender Menge des Lösungsmittels unter den sonst herrschenden Umständen, insbesondere bei der gegebenen Temperatur auch aus ihren Lösungen ausscheiden.

Wärmeentwicklung beim Lösen der durch die beistehenden Molekularformeln oder halbirten Molekularformeln ausgedrückten Mengen von Sulfaten, wasserfrei und mit verschiedenem*) Wassergehalt[1]).

| Sulfat. | Wasserfrei | Mit $1H^2O$. | Mit $3H^2O$ | Mit $5H^2O$. | Mit $7H^2O$. | Mit $10H^2O$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $MgSO^4$ | 20304 cal. | 10986 cal. | — | —2388 cal. | —3720 cal. | — |
| $ZnSO^4$ | 18578 | 9624 | — | —2332 | —4148 | — |
| $CuSO^4$ | 16298 | 9468 | — | —2432 | —4260 | — |
| $\frac{Mn^2(SO^4)^2}{2}$ | 14170 | 8432 | — | + 470 | — | — |
| $\frac{Fe^2(SO^4)^2}{2}$ | — | — | — | — | —4364 | — |
| $\frac{Ni^2(SO^4)^2}{2}$ | — | — | — | — | —3888 | — |
| $\frac{Co^2(SO^4)^2}{2}$ | — | — | — | — | —3360 | — |
| $CdSO^4$ | 10688 | 6020 | 3062 cal. | — | — | — |
| $Na^2SO^4$ | 708 | — | — | — | — | —18600 cal. |
| $(NH^3)^2H^2SO^4$ | —1950 | — | — | — | — | — |
| $K^2SO^4$ | —6340 | — | — | — | — | — |

*) Die theilweise Entwässerung der durch Krystallisation erhaltenen Molekülverbindungen von höherem Wassergehalt geschah durch Erwärmen oder durch Einwirkung von Alkohol und die Producte waren stets analysirt worden.

Neben den naheliegenden Folgerungen aus vorhergehender Tabelle, welche mit den obigen Schlüssen aus den Lösungswärmen des Natriumphosphats in wasserfreiem Zustand und mit verschiedenem Kry-

---

[1]) *Favre* und *Valson*, Compt. rend. 1871, LXXIII, 1144.

stallwassergehalt vollkommen übereinstimmen, ist noch besonders lehrreich eine Vergleichung der Wärmeentwickelungen beim Lösen der Sulfate des Kaliums und des Natriums. Das wasserfrei krystallisirende und als wasserfrei in Lösung vorauszusetzende Kaliumsulfat $K^2SO^4$ löst sich unter Wärmebindung, während beim Lösen des wasserfreien Natriumsulfats $Na^2SO^4$ eine Wärmeentbindung statt hat in Folge der Aufnahme von $10H^2O$, womit das Natriumsulfat unter gewöhnlichen Verhältnissen krystallisirt und in Lösung vorauszusetzen ist, als $Na^2SO^4,10H^2O$, welche Molekülverbindung nun ihrerseits beim Lösen eine Wärmebindung verursacht.

Da sonach ganz allgemein die grösste Wärmebindung beim Auflösen derjenigen Molekülverbindung statt hat, welche unter möglichst gleichen Verhältnissen auch aus den Lösungen erhalten wird, so ist dieselbe als auch in der Lösung bestehend vorauszusetzen[1]).

Auch aus den Wärmewirkungen bei Ausscheidung von Niederschlägen[2]) lässt sich auf das Fortbestehen von Molekülverbindungen in Lösungen schliessen. Diese Wärmeentwicklungen können nämlich einen entgegengesetzten Sinn zeigen, je nachdem der Vorgang der Ausscheidung eines festen Körpers mit einer Entwässerung der gelösten Moleküle verbunden ist oder nicht.

Wie die Lösung eines festen Körpers nur eine Wärmebindung verursachen kann, so kann umgekehrt die Ausscheidung eines festen Körpers an sich nur eine Wärmeentbindung zur Folge haben. Dieses theoretische Ergebniss wird z. B. durch folgende Thatsache bestätigt:

Bleinitrat $Pb^2(NO^3)^4$, Natriumchlorid NaCl, Bleichlorid $Pb^2Cl^4$ und Natriumnitrat $NaNO^3$ scheiden sich aus Lösungen wasserfrei aus und sind also auch als wasserfrei in denselben vorauszusetzen. Beim

---

[1]) Diese und andere Folgerungen aus dem Verhalten wasserhaltiger Salze bleiben unverändert, auch wenn man einen Theil des seither gewöhnlich als sämmtlich in molekularer Verbindung befindlich vorausgesetzten Wassers künftig als in atomistischer Verbindung befindlich auffassen und als Halhydratwasser von dem Krystallwasser absondern müsste nach *Erlenmeyer*, Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 289.

[2]) *Berthelot*, Compt. rend. 1871, LXXIII, 1105.

Mischen nachstehend bezeichneter Lösungen, für welche die Molekularformeln theils halbirt, theils geviertheilt sind, um gleichwerthige Mengen auszudrücken, sind die beigefügten Wärmeentwicklungen beobachtet worden:

$\frac{Pb^2(NO^3)^4}{4}$ (in 2 l Wasser) + NaCl (in 18 l Wasser). −0·81 cal.

$NaNO^3$ (in 2 l) + $\frac{Pb^2Cl^4}{4}$ (in 20 l) . . . . . −0·55

Es entsteht bei Ausführung dieser Mischungen kein Niederschlag und die Wärmewirkungen entsprechen nahezu den Verdünnungswärmen der Bleiacetatlösung (-0·78) und der Natriumchloridlösung (-0·50) für sich.

Wendet man dagegen concentrirtere Lösungen an, so entsteht ein Niederschlag unter Wärmeentbindung:

$\frac{Pb^2(NO^3)^4}{4}$ (in 2 l) + NaCl (in 2 l) . . . . . +1·53 cal.

Trägt man der Löslichkeit des Bleichlorids Rechnung, so findet man die Wärmeentwicklung für eine durch $\frac{Pb^2Cl^4}{4}$ bezeichnete Menge des Niederschlags ungefähr zu +2·0 cal.

Dagegen zeigt sich eine Wärmebindung bei Ausscheidung von Calciumcarbonat durch folgende Umsetzungen:

$\frac{K^2CO^3}{2} + \frac{CaCl^2}{2} = KCl + \frac{CaCO^3}{2}$ . . . . . −0·45 cal.

$\frac{Na^2CO^3}{2} + \frac{CaCl^2}{2} = NaCl + \frac{CaCO^3}{2}$ . . . . . −0·57

in Folge der Entwässerung der in Lösung befindlichen molekularen Verbindungen nach festen Verhältnissen von Salz und Krystallwasser, deren negative Wärmewirkung die positive, welche mit der Ausscheidung des amorphen Calciumcarbonats an sich verbunden ist, überwiegt.

Ebenso verhält es sich bei folgenden unter Ausscheidung eines festen Carbonats stattfindenden Wärmebindungen:

$$\frac{K^2CO^3}{2} + \frac{MgSO^4}{2} = \frac{K^2SO^4}{2} + \frac{MgCO^3}{2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; -1{\cdot}05 \text{ cal.}$$

$$\frac{K^2CO^3}{2} + \frac{Fe^2(SO^4)^2}{4} = \frac{K^2SO^4}{2} + \frac{Fe^2(CO^3)^2}{4} \quad . \; . \; . \; . \; -1{\cdot}73$$

$$\frac{Na^2CO^3}{2} + \frac{Fe^2(SO^4)^2}{4} = \frac{Na^2SO^4}{2} + \frac{Fe^2(CO^3)^2}{4} \quad . \; . \; . \; -1{\cdot}87$$

In gleicher Weise erklärt sich ferner die geringe Wärmeentbindung bei folgender Umsetzung

$$\frac{SrCl^2}{2} + \frac{Na^2SO^4}{2} = NaCl + \frac{SrSO^4}{2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; +0{\cdot}08 \text{ cal}$$

Diese Zahl ist viel zu niedrig, um der einfachen Ausscheidung des Strontiumcarbonats anzugehören, da z. B. bei Ausscheidung von Baryumsulfat $\frac{BaSO^4}{2}$ durch doppelte Umsetzung 2·5 bis 2·9 cal. entbunden werden.

Die angeführten Wärmeerscheinungen bei Ausscheidung fester Körper aus Flüssigkeiten finden somit ihre befriedigende Erklärung in der Voraussetzung des Fortbestehens von Molekülverbindungen in Lösung.

Den vorstehenden, auf in neuester Zeit untersuchte Wärmewirkungen sich stützenden Beweisen für das Fortbestehen von Molekülverbindungen in Lösungen seien noch folgende für den besagten Nachweis schon länger verwerthete Erscheinungen beigefügt:

Die Molekülverbindung des Kobaltchlorürs mit Wasser $Co^2Cl^4,12H^2O$ ist roth; das wasserfreie Kobaltchlorür bildet blassblaue Krystalle, welche schon an der Luft unter Wasseraufnahme roth werden. Die rothe Lösung von Kobaltchlorür, in welcher man schon gemäss der Färbung die Molekülverbindung desselben mit Wasser voraussetzen darf, wird blau unter Umständen, die eine Wasserentziehung bedingen können, wie durch Versetzen mit concentrirter Salzsäure oder durch Zusatz von Alkohol und Erwärmen.

Durch Erwärmen auf nur $33^0$ zerfällt die Molekülverbindung Glaubersalz $Na^2SO^4,10H^2O$ für sich in eine gesättigte Lösung und wasserfreies Salz. Dem entsprechend findet das Löslichkeitsmaximum des Natriumsulfats bei $33^0$ seine Erklärung in der Annahme, dass

von dieser Temperatur aufwärts von zunehmenden Bruchtheilen der leichtlöslichen Molekülverbindung sich Wasser abspaltet. In gleicher Weise erklärt man die Löslichkeitsabnahme mit der Temperatur auch bei anderen Körpern durch eine mit der Temperatur wachsende Zersetzung in schwerer lösliche Producte. Die Löslichkeit eines mit der Temperatur sich nicht chemisch verändernden Körpers muss mit steigender Temperatur sonst stets wachsen, da ja die dabei wesentlich mitwirkende [1]) lebendige Kraft seiner Moleküle fortwährend grösser wird. Die allmälige Abnahme der Löslichkeit durch Spaltung der Molekülverbindung ergibt sich daher, dass auch diese Spaltung nur eine allmälige ist, indem die Temperatur nur den mittleren Bewegungszustand ausdrückt, um den die einzelnen Moleküle nach oben wie nach unten schwanken. Es wird daher bei der eigentlichen Zersetzungstemperatur der Molekülverbindung, die z. B. für das Glaubersalz jedenfalls höher als $33^0$ liegt, nur gerade die Hälfte [2]) der Molekülverbindung gespalten sein und die Zersetzung erst weit oberhalb der Zersetzungstemperatur vollendet sein, wenn bei der herrschenden Temperatur keine Moleküle mehr in ihrer lebendigen Kraft unter die Zersetzungstemperatur herabragen, gleich wie die Spaltung schon weit unterhalb der Zersetzungstemperatur diejenigen Moleküle betrifft, welche bei der herrschenden Temperatur in ihren Bewegungszuständen die Zersetzungstemperatur überschreiten.

Auch Verbindungen von unter sich gleichartigen Molekülen können in Lösungen fortbestehen. Der Umstand, dass amorphe arsenige Säure beim Krystallisiren aus salzsaurer Lösung Licht entwickelt, krystallinische arsenige Säure dagegen aus salzsaurer Lösung ohne Lichtentwicklung krystallisirt, beweist, dass die Verschiedenheit der Gruppirung von gleichartigen Molekülen $As^2O^3$ zu amorpher und zu krystallinischer arseniger Säure auch in Lösung noch fortdauert.

Ueberhaupt ist bis jetzt auch das isolirte Bestehen der kleinstdenkbaren Moleküle der Verbindungen ungleichartiger Moleküle nicht be-

---

[1]) Vergl. S. 37.

[2]) *Naumann*, Ann. Chem. Pharm. 1867, Suppl. V, 360; Dessen Thermochemie 1869, 56.

wiesen. Man hat im Gegentheil mehrfach Anhaltspunkte, welche zu dem Schlusse leiten, dass auch in Lösung, wenigstens in vielen Fällen, eine grössere Zahl von Molekülen der Molekülverbindungen ein inniger geschlossenes Ganze bilden, dass die in Lösung befindliche und sich einheitlich bewegende geringste Menge einer Molekülverbindung ein Vielfaches der geringsten chemisch denkbaren Menge derselben darstellt. Aus einer normal gesättigten Lösung von Bittersalz entstehen beim Abkühlen rhombische Krystalle $MgSO^4,7H^2O$. Aus einer übersättigten Bittersalzlösung bilden sich monoklinische[1]) Krystalle ebenfalls von der Zusammensetzung $MgSO^4,7H^2O$, welche beim Herausnehmen aus der Lösung trüb werden. Es möchte nun diese Verschiedenheit der beiden Molekülverbindungen $MgSO^4,7H^2O$ sich ungezwungener erklären durch die Annahme einer auch in Lösung fortbestehenden verschiedenen Gruppirung identischer Grundmoleküle $MgSO^4,7H^2O$ zu complicirteren Molekülen, als durch die Voraussetzung, dass durch eine verschiedene Anordnung von $MgSO^4$ und $7H^2O$ die Verschiedenheit schon in dem Molekül $MgSO^4,7H^2O$ begründet sei. Das gewöhnliche wasserhaltige Manganchlorür $Mn^2Cl^4,8H^2O$ ist schwerer löslich als das damit dimorphe[2]), in einer durch Eindampfen in der Hitze übersättigten Lösung sich zwischen 0 und $6^0$ bildende, der nämlichen Formel $Mn^2Cl^4,8H^2O$, welches an der Luft bald durch seine ganze Masse hindurch undurchsichtig wird. Will man auch hier die Grundmoleküle $Mn^2Cl^4,8H^2O$ als identisch annehmen, so ist die beobachtete, auch in Lösung sich geltend machende Verschiedenheit zurückzuführen auf eine verschiedene Gruppirung der nämlichen Grundmoleküle zu zusammengesetzteren Molekülen, deren nächste Bestandtheile sonach unter sich gleichartige Moleküle $Mn^2Cl^4,8H^2O$ einer Molekülverbindung verschiedenartiger Moleküle $Mn^2Cl^4$ und $H^2O$ wären.

Hinsichtlich des Bestehens von geschmolzenen Molekülverbindungen, also des Bestehens von Molekülverbindungen in flüssiger Form für sich ohne Lösungsmittel, dem durchaus keine theoretischen Bedenken entgegenstehen, sei z. B. hingewiesen auf die wohl von

---

[1]) *H. Kopp*, Jahresbericht für Chemie 1863, 192.
[2]) *Marignac*, Jahresbericht für Chemie 1857, 207.

der Mehrzahl der Chemiker als molekulare betrachteten Verbindungen der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen [1]), von welchen das hellgelbe Pikrinsäure-Benzol $C^6H^2\begin{cases}(NO^2)^3\\OH\end{cases}, C^6H^6$ zwischen 85 und 90° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmilzt, das Pikrinsäure-Naphtalin $C^6H^2\begin{cases}(NO^2)^3\\OH\end{cases}, C^{10}H^8$ bei 149° schmilzt, das gelbe Pikrinsäure-Monobromnaphthalin [2]) $C^6H^2\begin{cases}(NO^2)^3\\OH\end{cases}, C^{10}H^7Br$ bei 133° schmilzt, ohne sich sichtlich zu verändern und beim Abkühlen wieder erstarrt; ferner auf das orangerothe Tetraäthylammoniumtribromid [3]) $N(C^2H^5)^4Br^3$, welches bei 78° ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmilzt und nur bei Annahme eines auch siebenwerthigen Stickstoffs sich als Atomverbindung auffassen lässt [4]).

Was insbesondere die Constitution der in ihrem Krystallwasser geschmolzenen Salze anlangt, so gewährt die Unfähigkeit des bei 100° geschmolzenen krystallisirten Alauns, entwässerten Alaun aufzulösen [5]), einigen Aufschluss. Dieses Verhalten macht es sehr wahrscheinlich, dass der bei 100° verflüssigte Alaun die als Ganzes

---

[1]) *J. Fritzsche*, Jahresbericht für Chemie 1857, 456.

[2]) *Wichelhaus*, Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 305.

[3]) *P. Clamor Marquart*, J. prakt. Chem. 1870, (2) I, 432.

[4]) Vergl. S. 22.

[5]) Ich habe die Unlöslichkeit des entwässerten Alauns in geschmolzenem krystallisirten Alaun dadurch erkannt, dass ich in Glasröhrchen kleine Mengen entwässerten Alauns mit krystallisirtem Alaun einschmolz und in siedend heisses Wasser brachte. Die Partikelchen von wasserfreiem Alaun blieben in dem geschmolzenen Alaun ungelöst nach jedesmal ungefähr eine Stunde lang fortgesetzten Beobachtungen, deren bedeutend längere Ausdehnung nicht thunlich ist, da der krystallwasserhaltige Alaun bei langem Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren unter Ausscheidung eines festen Körpers eine allmälige Zersetzung erleidet, deren Beginn sich durch eine Trübung kundgibt, und da gerade bei Zusatz von geringen Mengen entwässerten Alauns die sonst mitunter erst nach mehrstündigem Erhitzen beginnende Ausscheidung des festen Körpers beschleunigt wurde. — Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass ich mit der näheren Erforschung der erwähnten allmäligen Zersetzung des Alauns, welche ich auch unter anderen Verhältnissen beobachtete, gegenwärtig beschäftigt bin.

geschmolzene Molekülverbindung $\left.\begin{matrix}Al^2\\K^2\end{matrix}\right\}4SO^4,24H^2O$ darstellt. Wäre nämlich der geschmolzene Alaun eine Lösung von wasserfreiem Alaun in dem früheren Krystallwasser, so würde es jedenfalls als ein ganz eigenthümliches Zusammentreffen erscheinen, dass das Wasser nur gerade so viel entwässerten Alaun bei $100^0$ aufzulösen vermöchte, mit wieviel es sich unter gewöhnlichen Umständen zu einer Verbindung nach festen Verhältnissen vereinigt. Oder wäre der geschmolzene Alaun eine Lösung einer wasserärmeren Verbindung in dem abgegebenen Wasser, so liesse sich nicht einsehen, warum der zugesetzte entwässerte Alaun nicht auch unter der Einwirkung des Lösungsmittels in diese Verbindung übergehen und sich ebenfalls lösen sollte.

Die Flüssigkeitsmoleküle selbst sind wiederum als Gruppen der in Gasform bestehenden oder kleinstmöglichen Moleküle aufzufassen. Hierfür spricht das Fortbestehen verschiedener Modificationen desselben Körpers, wie der arsenigen Säure und krystallwasserhaltiger Salze, in Lösung[1]). Bezüglich der aus ganz gleichartigen Bestandtheilen zusammengesetzten Flüssigkeiten zeugt für das Bestehen von complicirteren, aus mehreren der in Gasform bekannten oder denkbaren kleinstmöglichen Grundmoleküle zusammengesetzten, Flüssigkeitsmolekülen, die zu grosse Dichte der Dämpfe in der Nähe des Siedepunkts. Wenn z. B. gemäss den eingehender beobachteten Dichten des Essigsäuredampfs auch sogar in Gasform, also im Allgemeinen bei höherer Temperatur Essigsäuremoleküle $C^2H^4O^2$ sich zu complicirteren Molekülen gruppiren[2]), so muss dies um so mehr in flüssiger Form bei niedrigerer Temperatur, d. h. bei geringerer lebendiger Kraft der gegen die Vereinigung der Grundmoleküle wirkenden Bewegungen der Fall sein.

---

[1]) Vergl. S. 46 u. 47.

[2]) Vergl. S. 35.

# Ausscheidung von Molekülverbindungen aus Lösungen.

Die Ausscheidung fester Körper beim Abkühlen gesättigter Lösungen erklärt sich durch folgende Vorstellungen, mögen die festen Körper nun Verbindungen von gleichartigen oder von ungleichartigen Molekülen darstellen. Die Lösung eines festen Körpers ist ein Aggregat von Molekülen eines an sich festen und eines flüssigen Körpers bei so hoher Temperatur, dass die Moleküle nicht an ihren Nachbarmolekülen festhängen, sondern sämmtlich sich bewegen können. Durch das Abkühlen einer solchen, und zwar einer gesättigten, Lösung nimmt die lebendige Kraft der Molekularbewegung, die Bedingung der Lösung, ab, es folgen Moleküle des festen Körpers der gegenseitigen Anziehung, derselbe krystallisirt theilweise aus. So scheidet sich aus einer bei einer bestimmten Temperatur gesättigten Kalisalpeterlösung beim Abkühlen Kaliumnitrat $KNO^3$ in Krystallen ab, indem stets eine bei der nun hergestellten Temperatur gesättigte Lösung hinterbleibt. Es kommt aber auch die gegenseitige Anziehung der Moleküle des festen zu den benachbarten Molekülen des flüssigen Körpers in Betracht. Ist nun die lebendige Kraft der Molekularbewegungen nicht mehr so gross, um diese Anziehungen überwinden zu können, so verbinden sich ungleichartige Moleküle zu einer Molekülverbindung nach festen Verhältnissen. Die Moleküle dieser Molekülverbindung äussern wiederum andere Anziehungen als die Moleküle

des festen Körpers für sich. Sie können deshalb entweder in Lösung bleiben oder bei überwiegender gegenseitiger Anziehung sich in krystallinischem Zustande abscheiden. So scheidet eine gesättigte Kochsalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreies Natriumchlorid NaCl in Krystallen aus, während aus einer auf $-5^0$ abgekühlten Lösung eine Molekülverbindung von Natriumchlorid mit Wasser $NaCl,2H^2O$ auskrystallisirt. Es kann auch der Fall eintreten, dass die Moleküle einer so gebildeten Molekülverbindung bei weiterem Abkühlen noch mehr Flüssigkeitsmoleküle anziehen und mit sich vereinigen, wodurch z. B. Verbindungen mit verschiedenen Mengen von Krystallwasser entstehen. So erhielt man aus einer reinen neutralen Lösung von Nickelsulfat bei 15 bis $20^0$ rhombische Krystalle der Verbindung $Ni^2(SO^4)^2,14H^2O$, bei 30 bis $40^0$ quadratische Krystalle der Verbindung $Ni^2(SO^4)^2,12H^2O$ und bei 50 bis $70^0$ monoklinometrische Krystalle von derselben Zusammensetzung [1]). So scheidet eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul bei Temperaturen gegen $100^0$ Krystalle ab, welche nach festem Verhältnisse auf 1 Molekül wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul, $Mn^2(SO^4)^2$, 6 Moleküle Wasser enthalten; bei niedrigerer Temperatur, bei 20 bis $40^0$, monoklinische Krystalle, welche auf 1 Molekül wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul 8 Moleküle Wasser enthalten; bei 7 bis $20^0$ triklinische Krystalle von der Form des Kupfervitriols, in welchem sich auf 1 Molekül wasserfreies Salz 10 Moleküle Wasser finden; und endlich unter $6^0$ monoklinische Krystalle von der Form des Eisenvitriols, welche auf 1 Molekül wasserfreies Salz 14 Moleküle Wasser enthalten.

Erhitzt man Lösungen krystallwasserhaltiger Moleküle, so spalten diese zusammengesetzteren Moleküle sich wieder, sobald die lebendige Kraft der Bewegungen der in ihnen enthaltenen einfacheren Moleküle die gegenseitige Anziehung zu überwinden vermag. Diese Spaltung erfolgt nicht auf einmal, so dass bei einer gewissen Temperatur sämmtliche Moleküle des festen Körpers mit Krystallwasser verbunden sind und bei der nächst höheren sämmtliche krystallwasser-

---

[1]) *Marignac*, Jahresbericht für Chemie 1855, 411.

frei werden; sondern zunächst werden nur diejenigen Moleküle sich spalten, welche das Maximum der lebendigen Kraft, wobei ihre Verbindung gerade noch bestehen kann, schon überschreiten. Die dadurch entstehenden krystallwasserfreien beziehungsweise krystallwasserärmeren Moleküle werden sich wieder bei Abnahme ihrer lebendigen Kraft mit Wasser verbinden. Für jede Temperatur tritt der Gleichgewichtspunkt ein, wenn durchschnittlich in der Zeiteinheit sich eben so viel Moleküle mit Wasser zu einer Molekülverbindung nach festen Verhältnissen vereinigen als getrennt werden. Je grösser die lebendige Kraft, je höher die Temperatur ist, desto mehr ist die Anziehung überwunden. Es ergibt sich also eine allmälige Entwässerung, woraus folgt, dass auch die durch sie bewirkte Löslichkeitsänderung nicht sprungweise, sondern allmälig stattfinden muss. So z. B. fängt in einer Glaubersalzlösung die Spaltung der krystallwasserhaltigen Moleküle bei etwa $33^0$ an und von diesem Punkt nimmt auch die Löslichkeit allmälig ab[1]).

---

[1]) Die theoretischen Betrachtungen vorstehender Darlegung stammen von *Dossios*, vergl. S. 38 die Anmerkung.

# Molekülverbindungen in fester Form.

Wenn die vorausgegangenen Erörterungen das Bestehen von Molekülverbindungen in flüssiger Form und insbesondere in Lösung nachgewiesen und nebenbei darauf hingewiesen haben, dass in Lösungen wenigstens häufig eine grössere Zahl der in Gasform bestehenden oder denkbaren Moleküle zu einem complicirteren Molekül, zu einer Molekülverbindung vereinigt sind, so sind in fester Form in noch unzweifelhafterer und umfassenderer Weise Molekülverbindungen der kleinstmöglichen chemischen Grundmoleküle anzunehmen.

Das Quecksilberjodid $HgJ^2$ krystallisirt roth und quadratisch aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur und sublimirt gelb und rhombisch; das Calciumcarbonat $CaCO^3$ krystallisirt als Arragonit rhombisch aus einer Lösung in kohlensäurehaltigem Wasser bei $100^0$ und rhomboedrisch bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Verschiedenheiten sind zurückzuführen auf eine verschiedene Gruppirung identischer Gasmoleküle, wie $HgJ^2$, oder in Gasform als kleinste denkbarer Moleküle, wie $CaCO^3$, zu zusammengesetzteren Molekülgruppen, zu Krystallmolekülen, welche die kleinsten Mengen eines Krystalls bezeichnen, die als solcher für sich bestehen. Rothes und gelbes Quecksilberjodid stellen verschiedene isomere Verbindungen gleichartiger Grundmoleküle $HgJ^2$ dar. Arragonit und Kalkspath sind aus dem nämlichen Bestandtheil $CaCO^3$ aufgebaut, nur in verschiedener Anordnung des letzteren, welche sich unter Anderem auch durch einen

verschiedenen Energieinhalt kundgiebt, indem der Arragonit beim Lösen in Salzsäure mehr Wärme frei werden lässt als der Kalkspath.

Wie man nach diesen Beispielen die Krystallmoleküle von Atomverbindungen als Molekülverbindungen der Gasmoleküle oder kleinstdenkbaren Moleküle derselben unter sich auffassen muss, in entsprechender Weise darf man die Krystallmoleküle von Molekülverbindungen auffassen als zusammengesetztere Gruppen der kleinstmöglichen Moleküle der Molekülverbindung. Es erklärt sich dann das Vorkommen derselben Molekülverbindung in verschiedener Form und mit verschiedenen sonstigen Eigenschaften durch eine verschiedene Anordnung desselben Grundmoleküls zu zusammengesetzteren Molekülen, wie z. B. die Verschiedenheit des quadratischen und des monoklinischen[1]) wasserhaltigen Nickelsulfats $Ni^2(SO^4)^2,12H^2O$, des gewöhnlichen rhombischen und des monoklinischen wasserhaltigen Magnesiumsulfats $MgSO^4,7H^2O$, der dimorphen Modificationen des wasserhaltigen Manganchlorürs $Mn^2Cl^4,8H^2O$.

Man ist also genöthigt, wenigstens für die in verschiedenen Krystallformen vorkommenden, für die polymorphen Körper, die Moleküle im festen Zustand aufzufassen als Molekülverbindungen nach festen, wenn auch noch unbekannten, Verhältnissen einer grösseren Zahl von Gasmolekülen oder kleinstdenkbaren Molekülen. Wenn nun bei dem rhombischen und monoklinischen Schwefel die Annahme geboten erscheint, dass die verschiedenen Krystallmoleküle aus einer grösseren Zahl der in Gasform beständigen Moleküle $S^2$ in verschiedener Anordnung bestehen, so darf man das Molekül des amorphen festen Schwefels in gleicher Weise als ein Aggregat von Gasmolekülen betrachten, zumal die Dichten des Schwefeldampfs bei verschiedenen Temperaturen darauf hinweisen, dass selbst bis weit oberhalb des Siedpunkts des Schwefels in dem Dampfe desselben Moleküle vorkommen, welche ein Vielfaches des bei 800 bis $1000^0$ ausschliesslich bestehenden Moleküls $S^2$ sind.

Auch aus den Beobachtungen über specifische Wärme lässt sich auf das Bestehen zusammengesetzterer Moleküle in dem festen

---

[1]) *Lecoq de Boisbaudran*, Jahresbericht für Chemie 1868, 46.

Körperzustand schliessen. Die zur Temperaturerhöhung von starren und flüssigen Körpern nöthige Wärmemenge schliesst ausser der für Erhöhung des Bewegungszustandes, d. h. für Vermehrung der lebendigen Kraft der Atome und Moleküle nöthigen Wärme auch noch die zur Ueberwindung der gegenseitigen Anziehung der Körpertheile bei der gleichzeitig stattfindenden Ausdehnung aufzuwendende Wärme ein. Wenn nun der in Anbetracht der grösseren Dichte der festen Körper gerechtfertigten Erwartung einer grösseren specifischen Wärme durch die Erfahrung nicht entsprochen wird, sondern die nämliche Substanz in tropfbarflüssiger Aggregatform eine höhere Wärmecapacität hat als in starrer, so bietet die Annahme, dass das als Ganzes sich bewegende feste Molekül aus einer grösseren Zahl von Grundmolekülen besteht als das in flüssiger Form mit einheitlicher Bewegung begabte Molekül, den einzigen Anhaltspunkt für eine Erklärung dieses Verhaltens. Der Umstand nämlich, dass Körper von gleicher Temperatur aber verschiedener Aggregatform bei ihrer Berührung diese Temperatur nicht ändern, macht es höchst wahrscheinlich, dass die lebendige Kraft der Molekularbewegung in allen drei Aggregatzuständen bei derselben Tempemratur für alle Körper gleich gross und wie bei den Gasen der absoluten, von $-275^0$ C. an gezählten, Temperatur proportional ist. Bildet nun dieselbe Menge eines Körpers in flüssiger Form eine grössere Zahl von Molekülen als in fester, so ist auch die für Erhöhung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung aufzuwendende, der Anzahl der einheitlich sich bewegenden Moleküle proportionale Wärmemenge eine grössere. Hiernach liesse sich die grössere specifische Wärme in flüssiger Form erklären durch die vorauszusetzende Anordnung derselben Grundmoleküle zu einer grösseren Zahl von einfacheren Molekülen als im festen Zustand.

Auch die *Dulong-Petit*'sche Regel, wonach die Wärmecapacitäten der durch die Atomgewichte gegebenen Mengen der Elemente, die sogenannten Atomwärmen, mit einigen Ausnahmen, gleich gross oder nahezu gleich gross sind, zusammen mit dem *Neumann*'schen Gesetz, wonach jedes Element im freien Zustand und in Verbindungen im Wesentlichen dieselbe specifische Wärme oder Atomwärme besitzt, fänden dann ihre Erklärung gleichfalls in der Annahme, dass

die Anzahl der ein festes Körpermolekül zusammensetzenden kleinstmöglichen Moleküle so gross ist, um die für Vermehrung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung aufzuwendende Wärme sehr klein werden zu lassen gegenüber der für Vermehrung der lebendigen Kraft der Elementatome erforderten und für die meisten Grundstoffe gleichen Wärme, der weiterhin ein in Bezug auf die verschiedenen Elementatome ebenfalls gleicher oder nahezu gleicher Betrag der für innere Arbeit bei der Ausdehnung verbrauchten Wärme entsprechen müsste. So sehr das Zutreffen der erwähnten Voraussetzungen auch des näheren Nachweises bedarf, so möchte doch für die berührten, die specifische Wärme der Körper anlangenden, thatsächlichen Verhältnisse gegenwärtig eine andere Erklärung nicht aufgestellt werden können.

Es deuten sonach die beobachteten Regelmässigkeiten in den Wärmecapacitäten der Körper mit Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass das feste Molekül aus einer ziemlich grossen Zahl der chemischen Grundmoleküle zusammengesetzt ist.

Für die engere Vereinigung der wohl auch in amorphem Zustand schon gruppenweise zu complicirteren Molekülen angeordneten Gasmoleküle oder kleinstmöglichen Moleküle bei der Krystallisation sprechen auch beobachtete Wärmewirkungen bei der Krystallisation anfänglich amorpher Niederschläge. Durch Vermischung der nachbezeichneten Lösungen wurden bei der Bildung der entstehenden Carbonate und während der nachherigen Krystallisation derselben folgende Wärmeentwicklungen beobachtet[1]):

$SrCl^2$ (in 4 l Wasser) + $CO^3K^2$ (in 4 l).

Die Bildung eines amorphen Niederschlags absorbirt −0·80 cal.

Durch Krystallisation desselben werden frei +0·80 bis 1·12.

$BaCl^2 + CO^3K^2$

| | |
|---|---|
| erste Einwirkung liefert ungefähr . . . | 1·32 |
| zweite » » » . . . | 0·38 |
| zusammen | 1·70. |

$BaCl^2 + CO^3Na^2$

| | |
|---|---|
| erste Einwirkung liefert ungefähr . . | 0·96 |
| zweite » » » . . | 0·48 |
| zusammen | 1·44 |

[1]) *Berthelot*, Compt. rend. 1871, LXXIII, 1215.

| $(NO^3)^4Pb^2$ (in 8 l) + $2CO^3Na^2$ (in 8 l). | |
|---|---|
| Nach 10 bis 12 Sekunden . . | 1·60 |
| » 1,5 Minuten . . . . | 8·44 |
| » 5 » | 10·08 |
| » der Krystallisation | |

Auch Beobachtungen bezüglich der Circularpolarisation derselben Körper unter verschiedenen Umständen gestatten Schlüsse[1]) auf die Molekularconstruction im Sinne des Bestehens von in sich geschlossenen Molekülgruppen in Krystallform. Das Natriumchlorat $NaClO^5$ ist in Lösung optisch unwirksam. Beim Krystallisiren liefert es für sich zu gleichen Theilen rechtsdrehende und linksdrehende Krystalle, bei Berührung der Lösung mit einem rechten nur rechte, mit einem linken nur linke Krystalle. Das wasserhaltige Natriumsulfantimoniat, Schlippe'sche Salz, $3Na^2S,2(SbS^3,S^2),18H^2O$ ist ebenfalls nur in Krystallen optisch wirksam und nicht in Lösung. Ebenso ist die Kieselsäure $SiO^2$ als Quarz entweder rechts- oder linksdrehend, geschmolzen und amorph aber einfach brechend. Das entgegengesetzte Drehungsvermögen verschiedener Krystalle derselben Substanz geht Hand in Hand mit der, meistens an der Lage hemiedrischer oder tetartoedrischer Flächen nachweisbaren, Angehörigkeit der optisch verschieden wirkenden Krystalle zur rechten oder zur linken von zwei nicht congruenten aber symmetrischen Formen. Die ungezwungenste Erklärung des erwähnten Verhaltens bietet die Annahme, dass die Grundmoleküle der angeführten Körper optisch unwirksam sind und das Drehungsvermögen nach rechts oder nach links erst erzeugt wird dnrch die in dem einen oder anderen Sinne zu nicht congruenten aber symmetrischen Krystallen erfolgende Anordnung der an sich optisch unwirksamen Grundmoleküle.

Man kennt auch Körper, welche nur in amorpher oder flüssiger Form optisch aktiv sind, krystallisirt aber nicht. Hierher gehören die beiden Weinsäuren und ihre Salze, die äpfelsauren Salze, Asparagin, Zuckerarten, Campher. Es erklärt sich ein derartiges Verhal-

---

[1]) *Rammelsberg*, Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 31; im Auszug Jahresbericht für Chemie 1869, 1.

ten durch die Voraussetzung, dass sich in Folge einer entgegengesetzten Anordnung der einfacheren und der complicirteren Moleküle die entgegengesetzte Wirkung beider im Krystall aufhebt.

Es erfordern also auch optische Eigenschaften und insbesondere die Einwirkung auf polarisirtes Licht, vornehmlich unter gleichzeitiger Berücksichtigung der krystallographischen Beschaffenheit, die Annahme des Zusammentretens der in Gasform wirklich oder möglicherweise bestehenden oder kleinstmöglichen Einzelmoleküle, die ihrerseits wiederum Molekülverbindungen sein können wie das Schlippe'sche Salz, zu Molekülgruppen, durch deren verschiedene Anordnung sich die besprochenen unter verschiedenen Umständen in gesetzmässiger Weise verschiedenen Eigenschaften erklären.

Vom Standpunkt der constanten Werthigkeit aus lässt sich ferner der Isomorphismus vieler Körper kaum erklären, ohne die Annahme, dass bei dem einen Körper einer Molekülgruppe dieselbe Funktion bezüglich der Raumerfüllung und der Gestaltung der Form zukommen kann, welche bei einem anderen Körper ein nur durch wechselseitige Bindung der Elementatome bestehendes Molekül ausübt. Wenn man z. B. dem Kaliumalaun die Formel gibt $\left.\begin{matrix}Al^2\\K^2\end{matrix}\right\}4SO^4,24H^2O$, so ist dies vom Standpunkt der constanten Werthigkeit aus die kleinstmögliche. Es bleibt nun immerhin unentschieden, ob nicht ein Vielfaches von $\left.\begin{matrix}Al^2\\K^2\end{matrix}\right\}4SO^4$ erforderlich ist, um die Sättigung der wahrscheinlicherweise räumlich weit auseinander liegenden Bindungseinheiten der einzelnen Atomgruppen $SO^4$ und zugleich den Zusammenhalt mehrerer derselben zu ermöglichen. Welches aber auch die wirkliche Molekulargrösse des Kaliumalauns sein mag, so ist es jedenfalls sehr unwahrscheinlich, dass, wenn in demselben Kalium durch Eisen, also nach den Anschauungen der constanten Werthigkeit 4K durch $(Fe^2)^{IV}$, vertreten wird und mithin die zusammenhängende Gruppe $Fe^2$ denselben Bindungswerth ausübt wie vier, möglicherweise an räumlich weit auseinander liegenden Stellen befindliche, Kaliumatome, dass dann dies in einem und dem nämlichen Kaliumalaunmolekül ausführbar sein sollte. Wenn dies nun nicht angeht, sondern jede von mehreren

Atomgruppen $(Fe^2)^{IV}$ in mehrere Kaliumalaunmoleküle eingreift, so wird einer Gruppe von Kaliumalaunmolekülen bezüglich der Raumerfüllung und der Raumgestaltung dieselbe Bedeutung zukommen, wie einem einzigen vermöge der mehrwerthigen Atomgruppe $Fe^2$ ausschliesslich durch wechselseitige Bindung der Atome zusammengehaltenen Molekül. Eine ganz entsprechende Folgerung ergibt sich, wenn man dem Kaliumalaun statt der obigen die Formel $Al^2(SO^4)^3,K^2SO^4,24H^2O$ beilegt. Nach der Vertretung von Kalium durch Eisen hat dann, gemäss der einfachsten Anschauung, ein einziges ausschliesslich durch wechselseitige Bindung der Atome zusammengehaltenes Eisensulfatmolekül $Fe^2(SO^4)^2$ für Raumerfüllung und Formgestaltung dieselbe Bedeutung wie eine Gruppe von zwei Kaliumsulfatmolekülen, wie $2K^2SO^4$. Auch unter Zugrundelegung noch anderer von constanter Werthigkeit ausgehender Alaunformeln, nach welchen der Alaun u. a. auch als sogenanntes Halhydratwasser in atomistischer Bindung führend vorausgesetzt wird[1]), kommt man zu entsprechenden Schlüssen. Derartige Gesichtspunkte[2]) sollen jedoch hiermit nur angedeutet sein und nicht eingehender ausgeführt werden, da sie nur für diejenigen Chemiker massgebend sind, welche sich nicht dazu entschliessen können, die Werthigkeit für eine fortwährend wechselnde und beliebig annehmbare Eigenschaft zu halten, und hier in erster Linie solche Verhältnisse behandelt werden sollten, deren Folgerungen sich auch die Anhänger einer wechselnden Valenz nicht verschliessen können.

Es führen sonach die vorstehenden Betrachtungen, welche an Beobachtungen besonders über Polymorphismus, über Wärmecapacität, über Wärmewirkungen bei der Krystallisation anfänglich amorpher Niederschläge, über Circularpolarisation und auch über Isomorphismus anknüpfen, übereinstimmend zu dem Ergebniss, dass für den festen Aggregatzustand der Körper complicirtere Moleküle anzunehmen sind, d. h. Molekülverbindungen nach festen

---

[1]) *Erlenmeyer*, Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 291.

[2]) *Kekulé* hat solche Betrachtungen angeregt, Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 652.

Verhältnissen der in Gasform bestehenden oder gemäss den festgestellten Atomgewichten der Elemente kleinstmöglichen Moleküle.

Hinsichtlich der zahlreichen und wichtigen Verbindungen des Stickstoffs und der entsprechenden Elemente, welche in der Tabelle S. 12 auf Grund der in Gasform beständigen Verbindungen als dreiwerthig bezeichnet sind, gehen die Auffassungen der Constitution weit auseinander, je nachdem man diese Elemente für nur dreiwerthig, oder für nur fünfwerthig, oder für bald drei-, bald fünfwerthig ansieht. Bei der Annahme einer ausschliesslichen Dreiwerthigkeit sind alle die dem Typus Salmiak und Ammoniumoxydhydrat entsprechenden Verbindungen als Molekülverbindungen aufzufassen, welche ein fünfwerthiger Stickstoff als Atomverbindungen auszugeben gestattet:

$$\overset{III}{N}H^3,HCl \qquad \overset{V}{N}H^4Cl$$

Salmiak.

$$\overset{III}{N}H^3,H^2O \qquad HO\overset{V}{N}H^4$$

Ammoniumoxydhydrat.

Dadurch erhalten z. B. folgende in naher Beziehung stehende Verbindungen [1]) entsprechende Formeln:

$HONH^2,HCl$ Einfach-Chlorhydrat des Hydroxylamins.
$2HONH^2,HCl$ Halb- » » »
$3HONH^2,2HCl$ Zweidrittel- » » »

Um die letzte als eine atomistische Verbindung auffassen zu können, reicht selbst die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs nicht aus, man müsste etwa die Siebenwerthigkeit zu Hilfe nehmen. Will man aber dies nicht, so ist man genöthigt, die drei vorstehenden Verbindungen zum Theil als Atomverbindungen, zum Theil als Molekülverbindungen auszugeben.

Zur Andeutung der Auffassung complicirter zusammengesetzter Stickstoffverbindungen seien noch folgende aufgeführt:

---

[1]) *W. Lossen*, Chem. Centr. 1871, 756.

$C^{20}H^{19}N^3,H^2O$ Rosanilin.
$C^{20}H^{19}N^3,HCl$ einfach-salzsaures Rosanilin.
$C^{20}H^{19}N^3,3HCl$ dreifach » »
$2(C^{20}H^{19}N^3,HCl),PtCl^4$.
$2(C^{20}H^{19}N^3,3HCl),3PtCl^4$.

Von anderen, dem Stickstoff entsprechenden Elementen sind z. B. neuerdings folgende arsenhaltige Verbindungen erhalten worden durch Auflösen von Arsenpentoxyd $As^2S^5$ in alkalischen Sulfhydraten [1]):

$3K^2S,As^2S^5,2H^2O$,
$3Na^2S,As^2S^5,15H^2O$,
$5(2NH^3,H^2S),3As^2S^5$ (amorph),
$3BaS,As^2S^5,2BaS,As^2S^3,8H^2O$,
$3SrS,As^2S^5,2SrS,As^2S^3,8H^2O$,
$5CaS,2As^2S^5,12H^2O$,
$5MgS,2As^2S^5,30H^2O$,

und man hat z. B. die beiden nachstehenden derselben in beigeschriebener Weise atomistisch aufgefasst [2]):

$$5RS,2As^2S^5 = \begin{cases} M^2 . S^2 . \overset{v}{As} S \\ M^3 . S^3 . \overset{v}{As} S \\ M^3 . S^3 . \overset{v}{As} S \\ M^2 . S^2 . \overset{v}{As} S \end{cases}$$

$$5RS,As^2S^5,As^2S^3 = \begin{cases} M^2 . S^2 . \overset{III}{As} S \\ M^3 . S^3 . \overset{v}{As} S \\ M^3 . S^3 . \overset{v}{As} S \\ M^2 . S^2 . \overset{III}{As} \end{cases}$$

Damit wären jedoch die obigen Verbindungen nur wasserfrei als atomistische dargestellt und müssten weitergehende Annahmen bezüglich der Funktionen der in ihnen enthaltenen Elementatome gemacht werden, um auch ihre Verbindungen mit Wasser atomistisch auffassen zu können.

---

[1]) *L. F. Nilsson*, Ber. deutsch. chem. Ges. 1871, 990.
[2]) *Blomstrand*, ebendaselbst, 991.

Es ist nun nicht zu verkennen, dass die Theorie der wechselnden Valenz dehnbar genug ist, um auch in dieser Hinsicht keine Verlegenheit aufkommen zu lassen, sondern zahlreiche Möglichkeiten der rein atomistischen Auffassung der oben verzeichneten und vieler anderen Verbindungen bieten kann, unter welchen die Wahl dem Belieben des Einzelnen frei stehen würde.

Die vorausgegangenen Betrachtungen weisen aber darauf hin, dass die Annahme von Molekülverbindungen überhaupt nicht zu umgehen ist und dass sich besonders in fester Form sehr viele und wahrscheinlich alle Körper als Molekülverbindungen von unter sich gleichartigen Gasmolekülen oder kleinstmöglichen Molekülen darstellen, wenn auch eingehenderen Untersuchungen es noch vorbehalten bleibt, die Art der Anordnung der chemischen Grundmoleküle zu Molekülverbindungen zu erforschen. Man hat daher um so weniger Veranlassung, die aus ungleichartigen Molekülen bestehenden Molekülverbindungen durchaus als atomistische Verbindungen auffassen zu wollen, zumal ja auch eine gegenseitige Vertretbarkeit ungleichartiger Moleküle in den gemischten Krystallen, wenn auch mit gewissen Einschränkungen, sich thatsächlich kundgibt.

Ueberhaupt möchte in dem von stets zahlreicher werdenden Streitern begonnenen Vernichtungskrieg gegen die Molekülverbindungen ein wissenschaftlicher Fortschritt nicht zu erblicken sein, so lange derselbe nicht auf soliderer Grundlage geführt wird, als sie die je nach Gutdünken erfolgende willkürliche Annahme einer mehr oder weniger beliebig wechselnden Valenz abgibt, die in folgerichtiger Weise sich immer mehr und mehr dem nicht weiter zu überbietenden Satz nähert, dass jedem Element jede beliebige Werthigkeit zukommen könne, womit man freilich am Ende der Werthigkeitstheorie, zugleich aber auch wieder am Anfange angelangt sein würde.

# Zusammenfassung der allgemeineren Ergebnisse.

Durch die gegebenen Zusammenstellungen und Erörterungen vorwiegend physikalisch-chemischer Beobachtungen hat der Inhalt folgender ganz allgemeiner Sätze nähere und mitunter aus durchweg verschiedenartigen Thatsachen übereinstimmend hergeleitete Begründung gefunden:

Die Grundgrössen der Chemie, nämlich die Molekulargewichte der Körper und die Atomgewichte der Elemente, in ihrer jetzigen allgemein angenommenen Feststellung, fussen in erster Linie auf physikalischen Eigenschaften und Gesetzen.

Auch durch die weitestgehenden Anschauungen, welche dem Boden der wechselnden Valenz hier und da entsprossen sind, lässt sich nur eine Verschiebung der Grenzen zwischen Atomverbindungen und Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen erreichen, nicht aber die Annahme der letzteren vollständig umgehen.

Bei dem Mangel von sicheren und durchgehends anwendbaren Unterscheidungsmerkmalen zwischen Atomverbindungen und Molekülverbindungen bildet die Annahme einer auf in Gasform beständige Verbindungen sich stützenden constanten Werthigkeit der Elementatome immerhin die sicherste Grundlage für die Auffassung chemischer Zusammensetzung und chemischer Vorgänge.

Die Molekulargewichte der Körper lassen sich vorläufig nur für den Gaszustand mit Sicherheit ermitteln. Für die flüssige und noch

mehr für die feste Form sind complicirtere Moleküle anzunehmen, d. h. Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen der in Gasform bestehenden oder gemäss den festgestellten Atomgewichten der Elemente kleinstmöglichen Moleküle, welche Molekülverbindungen unter sich ähnliche Isomerieverhältnisse zeigen können, wie solche bei Atomverbindungen bekannt sind.

C. F. Winter'sche Buchdruckerei in Darmstadt.

Scholthorn

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Naumann, Alexander Nikolaus Franz,

Über Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen

Heidelberg 1872
Chem. 239 ip
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11002598-6